SÉRIE A, N° 4578
N° D'ORDRE : 5425

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JANO Issam

1re THESE. — **« Contribution à l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures conjugués. »**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« L'effet de la liaison hydrogène sur le spectre infrarouge. »

Soutenues le 11 Juin 1965 devant la Commission d'examen.

M. SOUCHAY *Président.*
Melle JOSIEN, M. DAUDEL } *Examinateurs.*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546825_0058

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : JANO

Prénom : Issam

Date de la soutenance : 11 Juin 1965

Numéro d'ordre : Série A 4578, N° 5425

1

JANO Issam. — Contribution à l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures conjugués. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 39 p., 12 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1966, Série A, 4578, N° 5425.

2

JANO Issam. — Contribution à l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures conjugués. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 39 p., 12 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1966, Série A, 4578, N° 5425.

3

JANO Issam. — Contribution à l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures conjugués. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 39 p., 12 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1966, Série A, 4578, N° 5425.

4

JANO Issam. — Contribution à l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures conjugués. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 39 p., 12 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1966, Série A, 4578, N° 5425.

Série A, N° 4578
N° d'ordre : 5425

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JANO Issam

1re THÈSE. — **« Contribution à l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures conjugués. »**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« L'effet de la liaison hydrogène sur le spectre infrarouge. »

Soutenues le 11 Juin 1965 devant la Commission d'examen.

M. SOUCHAY *Président.*
Melle JOSIEN } *Examinateurs.*
M. DAUDEL }

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1966

UNIV. LEIDEN BIBL.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

BRELOT	T	Analyse supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralo. et cristallo.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végé. (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique E. N. S.
CARTAN	T	Mathématiques E. N. S.
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N...	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale S. P. C. N.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique E. N. S.
ÉPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie S. P. C. N. et sédiment (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale P. C. B.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique enseignement.
SOLEILLET	T	Physique P. C. B.
FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météo. et dynamique atmos.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale S. P. C. N.
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DU BREIL	T	Arith. et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffrac. élec.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structu.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théorie physique.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéral. et cristal.
J. P. MATHIEU	T	Physique optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul dif. et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (technique aéron.).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique E. N. S.
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végé. appli.
MARÉCHAL	T	Optique théo. et appli.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physio. de la nutrition.
LELONG	T	Appli. de l'ana. à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et histo. comp.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique S. P. C. N.
GLANGEAUD	T	Géogra. phys. et géol.
DODEMENT	T	Mathématiques M. G. P.
PISOT	T	Technique math. de la phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique M. G. P.
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques M. P. C.
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechn. géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale P. C. B.
PANNETIER	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécanique des fluides I.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (agréga.).
Mme LELONG	T	Math. II E. N. S.
BELLAIR	T	Géologie S. P. C. N.
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie E. N. S.
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physio. végé.
CASTAING	T	Physique II thermo. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralo. et cristal.
MOYSE	T	Physio. végé. (Orsay).
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des êtres organisés.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucl. et radioactivi. (Orsay).
TONNELAT	T	Bio. physico. chim. (Orsay).
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie P. C. B.
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biolo. végé. S. P. C. N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie S. P. C. N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathé. géné. (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météor. et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psycho. physio.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Etudes des moléculaires complexes.

(*suite en dernière page*)

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION POLAROGRAPHIQUE DES HYDROCARBURES CONJUGUÉS

PAR

Issam JANO

INTRODUCTION

En 1949, Maccoll [1] montrait qu'il existait une relation linéaire entre le potentiel de demi-onde polarographique $E_{1/2}$ de certains hydrocarbures et le coefficient de l'intégrale de résonance β dans l'expression de l'énergie attachée à leur plus bas niveau inoccupé calculée au moyen de la méthode des orbitales moléculaires développée dans le cadre des approximations de Hückel [2]. Un an après, Lyons [3] a utilisé les valeurs absolues des potentiels de demi-onde polarographique mesurés pour en déduire les électroaffinités des hydrocarbures conjugués. Cette étude a été faite en tenant compte de l'énergie de solvatation de l'ion négatif formé au cours de la réduction. L'énergie de solvatation a été estimée au moyen d'une expression modifiée de Born [4].

Toutefois, M^me^ Pullman, Pullman & Berthier [5] ont précisé qu'il n'apparaissait pas possible de représenter de façon satisfaisante par une seule droite valable pour toutes les familles d'hydrocarbures (benzéniques, phényléthylènes, triphénylméthyle, etc.) la relation existante entre $E_{1/2}$ et le coefficient de l'intégrale β de la plus basse orbitale libre, même si l'on ajuste la valeur de l'intégrale de résonance aux longueurs des liaisons carbone-carbone, C-C.

Ce problème a été repris par Hoijtink & van Schooten [6*a*]. Ces auteurs ont dérivé une relation liant le potentiel de demi-onde polarographique à l'électroaffinité des hydrocarbures et l'énergie de solvatation des entités en présence au cours de la réaction ; dans cette relation apparaissent les coefficients de diffusion de l'hydrocarbure considéré et de son ion négatif. Dans un but de simplification, Hoijtink & van Schooten ont admis que la variation de l'énergie de solvatation et le rapport des coefficients de diffusion restent sensiblement les mêmes pour tous les hydrocarbures. Le triphénylméthyle étant pris comme composé de référence et son électroaffinité A étant calculée par la méthode de Hückel ($A = \alpha - a\,\beta$), ils déduisaient la relation suivante [1] $a\,\beta = E_{1/2} + 1{,}05$ eV.

Pour examiner la validité de cette formule, ils ont mesuré les $E_{1/2}$ et calculé les a pour des hydrocarbures appartenant à des familles différentes. Ils ont pu ainsi

[1] Dans une communication suivante [6*b*], Hoijtink a remplacé la constante 1,05 eV par 0,85 eV.

établir une relation linéaire entre $E_{1/2}$ mesuré et a calculé, confirmant ainsi la constatation de Maccoll.

De son côté, Matsen [7, 8] a aussi établi une relation entre $E_{1/2}$, ΔE_{sol} (la variation de l'énergie de solvatation au cours de la réduction) et A dans laquelle il a introduit l'effet du terme de contact (le potentiel de l'électrode étalon), mais en négligeant d'autres termes comme les coefficients de diffusion. A l'aide des $E_{1/2}$ mesurés expérimentalement et en calculant les électroaffinités d'une série des hydrocarbures par un procédé semi-empirique, Hedges & Matsen [8] en ont déduit les énergies de solvatation des ions de ces composés. Le ΔE_{sol} ainsi calculé varie d'un hydrocarbure à l'autre dans un intervalle d'environ 1,5 eV, ce qui n'est pas négligeable (contrairement à ce que Hoijtink & van Schooten avaient admis [6]).

Dans leur ensemble, ces travaux ont le mérite d'attirer l'attention sur la possibilité de relier le potentiel de réduction polarographique des hydrocarbures à des grandeurs calculables au moyen des méthodes de la chimie quantique. Pourtant, dans leur état actuel, aucune de ces études ne semble sans reproche. A titre d'exemple, on peut signaler que :

a) les équations de Hoijtink & van Schooten et de Matsen ne contiennent pas les fonctions de répartition ; or, si l'électroaffinité calculée est une grandeur microscopique, le potentiel de demi-onde polarographique mesuré est une grandeur macroscopique ; l'établissement d'une relation entre deux grandeurs de cette nature passe obligatoirement par l'intermédiaire des fonctions de répartition ;

b) les calculs sont réalisés à l'aide de la méthode de Hückel ou de méthodes semi-empiriques qui ne sont pas moins critiquables.

Devant cette situation, il nous a paru intéressant de reprendre ce problème en commençant par établir une relation aussi complète que possible entre le potentiel de demi-onde et les divers facteurs susceptibles d'intervenir au cours de la réaction de réduction, de discuter l'importance relative de ces termes et, enfin, de calculer les plus importants à l'aide d'une méthode aussi élaborée que possible, compte tenu des moyens dont on dispose pour la réalisation matérielle des calculs.

L'auteur tient à exprimer ses remerciements au Professeur R. Daudel qui a dirigé ce travail et lui a offert l'opportunité de travailler au Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée.

L'auteur remercie également le Docteur O. Chalvet dont les nombreux conseils et discussions ont été le guide de ce travail.

Il remercie aussi les autres membres du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, particulièrement M^rs G. Bessis, S. Bratož, R. Lefebvre, M^me H. Lefebvre et M^r F. Peradejordi pour de nombreuses et intéressantes discussions.

I. Essai d'établissement d'une expression générale du potentiel de demi-onde polarographique des réactions réversibles

1. Soit la réaction électrolytique réversible suivante :

$$A + B + \ldots \rightleftharpoons C + D + \ldots ; \quad (1)$$

la variation de l'énergie libre de cette réaction est donnée par l'équation [9]

$$\Delta G = \Delta G^0 + R\ T \operatorname{Log} \frac{a_C\ a_D \ldots}{a_A\ a_B \ldots},$$

où ΔG^0 est la variation d'énergie libre à l'équilibre ; les a_i sont les activités des substances en présence dans la solution, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits.

Cette relation s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R\ T \operatorname{Log} \gamma + R\ T \operatorname{Log} C, \tag{2}$$

où $\gamma = \gamma_C\ \gamma_D \ldots / \gamma_A\ \gamma_B \ldots$ est le rapport des coefficients d'activité et $C = C_C\ C_D \ldots / C_A\ C_B \ldots$ le rapport des concentrations.

D'autre part, on a la relation [9]

$$\Delta G = -\mathrm{n}\ F\ E, \tag{3}$$

où F est le faraday, E le potentiel électrique de la cellule électrolytique, n le nombre d'électrons entrant en jeu dans la réaction (1). A l'aide de l'équation (3), l'équation (2) se transforme de la façon suivante :

$$E = E^0 - \frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \operatorname{Log} \gamma - \frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \operatorname{Log} C.$$

Quand la réaction (1) est à l'équilibre, ΔG est nulle et, par conséquent, $E = 0$, d'où

$$E^0 = \frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \operatorname{Log} \gamma_{\text{éq}} + \frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \operatorname{Log} K_C,$$

K_C étant $(C_C\ C_D \ldots / C_A\ C_B \ldots)_{\text{équilibre}}$ et la relation donnant le potentiel E devient

$$E = \frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \left(\operatorname{Log} \frac{\gamma_{\text{éq}}}{\gamma} + \operatorname{Log} K_C - \operatorname{Log} C \right). \tag{4}$$

La mécanique statistique permet, en outre, de mettre la constante d'équilibre sous la forme suivante [9] :

$$K_C = \frac{f_C\ f_D \ldots}{f_A\ f_B \ldots} \exp(-\Delta \mathcal{E} / \boldsymbol{k}\ T) = f \exp(-\Delta \mathcal{E} / \boldsymbol{k}\ T), \tag{5}$$

où les f_i sont les fonctions de répartition, $\Delta \mathcal{E}$ la variation de l'énergie au cours de la réaction (1) et $\boldsymbol{k}$ la constante de Boltzmann. Si l'on reporte l'expression de K_C dans l'équation (4), on a

$$E = \frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \left(\operatorname{Log} f + \operatorname{Log} \frac{\gamma_{\text{éq}}}{\gamma} - \frac{\Delta \mathcal{E}}{\boldsymbol{k}\ T} - \operatorname{Log} C \right). \tag{6}$$

Supposons maintenant que A dans l'équation (1) représente la forme oxydée de la substance considérée et C sa forme réduite. Quand l'intensité i du courant dans la cellule est égale à la moitié $i_d/2$ du courant de diffusion, E sera égale par définition au potentiel de demi-onde $E_{1/2}$ et le rapport des concentrations de C et A sera égal à $C_C/C_A = (D_A/D_C)^{1/2}$, où D_A et D_C sont les coefficients de diffusion de A et de C respectivement [10]. Dans ce cas, l'équation (6) s'écrit

$$E_{1/2} = \frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \left(\operatorname{Log} f + \operatorname{Log} \frac{\gamma_{\text{éq}}}{\gamma_{1/2}} - \frac{\Delta \mathcal{E}}{\boldsymbol{k}\ T} - \frac{1}{2} \operatorname{Log} \frac{D_A}{D_C} - \operatorname{Log} \frac{C_D \ldots}{C_B \ldots} \right)$$

ou encore

$$E_{1/2} = -\frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \frac{\Delta \mathcal{E}}{\boldsymbol{k}\ T} + \frac{R\ T}{\mathrm{n}\ F} \left(\operatorname{Log} f + \operatorname{Log} \frac{\gamma_{\text{éq}}}{\gamma_{1/2}} - \frac{1}{2} \operatorname{Log} \frac{D_A}{D_C} - \operatorname{Log} \frac{C_D \ldots}{C_B \ldots} \right).$$

Etant donné que $\mathcal{N} = R/\boldsymbol{k}$ est le nombre d'Avogadro et que $F = \mathcal{N}\,\boldsymbol{e}$, où $\boldsymbol{e}$ est la charge de l'électron, on peut écrire

$$E_{1/2} = \frac{-\Delta\mathcal{C}}{n\,\boldsymbol{e}} + \frac{\boldsymbol{k}\,T}{n\,\boldsymbol{e}}\left(\text{Log}\,f + \text{Log}\,\frac{\gamma_{\text{éq}}}{\gamma_{1/2}} - \frac{1}{2}\,\text{Log}\,\frac{D_A}{D_C} - \text{Log}\,\frac{C_D\ldots}{C_B\ldots}\right).$$

Si l'on exprime les énergies en électronvolts, $E_{1/2}$ en volts, la charge électronique en nombre d'électrons, la dernière équation prend la forme suivante :

$$(7)\quad E_{1/2} = -\frac{\Delta\mathcal{C}}{n} + \frac{\boldsymbol{k}\,T}{n}\left(\text{Log}\,f + \text{Log}\,\frac{\gamma_{\text{éq}}}{\gamma_{1/2}} - \frac{1}{2}\,\text{Log}\,\frac{D_A}{D_C} - \text{Log}\,\frac{C_D\ldots}{C_B\ldots}\right).$$

Cette équation est l'expression la plus générale du potentiel de demi-onde polarographique des réactions d'oxydoréduction réversibles représentées par (1).

2. **Application à l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures aromatiques.** — Une étude systématique de la réduction polarographique des hydrocarbures a été faite en 1942 par Laitinen & Wawzonek [11] qui ont observé que les liaisons éthyléniques isolées (au sens de non conjuguées) n'étaient pas réductibles sur l'électrode à goutte de mercure ; au contraire, les doubles liaisons conjuguées avec des groupes carbonyles ou avec des noyaux aromatiques ou bien encore présentes dans des molécules hétérocycliques, sont réductibles. Ils ont suggéré le mécanisme suivant pour décrire la réduction des composés contenant ces liaisons :

$R + e^- \rightleftharpoons R^-$ réversible, déterminant du $E_{1/2}$,

$R^- + e^- \rightarrow R^{2-}$ irréversible,

$R^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow RH_2 + 2\,OH^-$ irréversible, très rapide.

Ils ont montré ensuite [12] que les hydrocarbures aromatiques polynucléaires à l'exception du benzène, sont également réductibles sur l'électrode à goutte de mercure dans une solution à 75 % de dioxane, en présence d'iodure de tétrabutylammonium But_4NI comme électrolyte indifférent (²). Les ondes polarographiques sont caractéristiques des hydrocarbures et la valeur de $E_{1/2}$ est indépendante de la concentration de l'hydrocarbure correspondant. Toutefois, ils ont remarqué que la première étape de la réduction correspondait dans certains cas à la fixation sur l'hydrocarbure de deux électrons au lieu d'un seul (acénaphthène, phénanthrène, etc.).

Par contre, Bergman a étudié la réduction polarographique de 70 hydrocarbures aromatiques dans un solvant aprotique, l'éther monométhyléthylèneglycol [13], en présence d'iodure de tétrabutylammonium ; il a constaté que la première onde correspondait toujours à une fixation réversible sur l'hydrocarbure d'un seul électron.

L'influence de la nature du solvant sur le comportement de la réduction était mise en évidence par les travaux de Hoijtink & *al.* [14] relatifs à la réduction de l'anthracène et du dibiphénylène-éthylène dans des mélanges de dioxane et d'eau d'acidité variable. Ils montraient qu'avec l'augmentation du *p*H de la solution la probabilité de trouver une onde unique à deux électrons augmentait. Au contraire, la diminution de la concentration des ions H^+ ou du donneur de protons, comme l'eau, favorisait la formation de deux ondes à un électron dont la somme

(²) Cet électrolyte est appelé dans la littérature anglaise « supporting electrolyte ».

des hauteurs est égale à la hauteur de l'onde unique correspondant au processus de réduction à deux électrons (fig. 1).

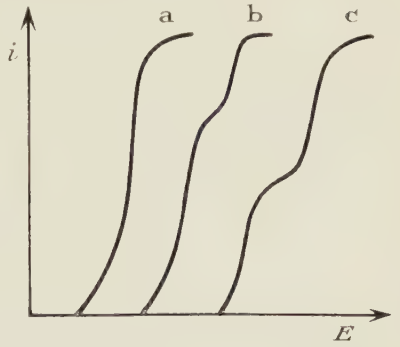


Fig. 1. — a) Dioxane + eau + HI ; b) 75 % de dioxane ; c) 96 % de dioxane.

Ceci peut être expliqué de la manière suivante : en présence d'ions H^+ la formation de l'ion R^- à la surface de l'électrode est suivie par une fixation très rapide d'un proton, $R^- + H^+ \rightarrow RH$ et le produit RH se réduit à son tour en absorbant un deuxième électron : $RH + e \rightarrow RH^-$.

L'importance de ce phénomène augmente avec la concentration de H^+, ce qui conduit à la formation d'une onde unique à deux électrons. En l'absence d'ions H^+, au contraire, ce phénomène disparaît et l'ion R^- formé à la surface de l'électrode diffuse vers l'intérieur de la solution.

Les ondes à deux électrons et, en général, les ondes obtenues avec des solutions contenant des protons libres ou un donneur de protons, comme l'eau, en concentration appréciable ne reflètent pas des réactions entièrement réversibles [15]. L'interprétation physique du potentiel de demi-onde pour des réactions non réversibles étant d'une interprétation délicate, tout au moins hors du cadre de notre travail, il est nécessaire de s'assurer que les mesures expérimentales auxquelles on fait appel correspondent bien à des phénomènes réversibles. C'est pour cette raison que nous utiliserons pour la suite les valeurs $E_{1/2}$ données par Bergman [13]. Les mesures de cet auteur relatives aux hydrocarbures sont faites dans un milieu aprotique. Elles correspondaient à des ondes à un électron et divers auteurs s'accordent pour que, dans ces conditions, les réactions soient réversibles [15, 16].

A cela, on peut encore ajouter que l'existence de l'ion R^- libre formé au cours de la réduction polarographique des hydrocarbures dans des solutions ne contenant pas de H^- était démontrée par l'expérience. Pointeau [15], à l'aide de la résonance paramagnétique, a affirmé l'existence des radicaux libres résultant de la réduction polarographique de l'anthracène. Ce même auteur a également préconisé une méthode spectroscopique comparative qui met en évidence sans ambiguïté la présence, dans la solution dépourvue d'eau et d'oxygène, d'ions mononégatifs stables résultant de la réduction polarographique de certains hydrocarbures.

La réversibilité de l'addition d'un électron à un hydrocarbure conjugué dans un milieu anhydre étant admise [16], nous acceptons donc que le potentiel de demi-onde polarographique des hydrocarbures conjugués soit déterminé par la réaction réversible $R + e\,(Hg) \rightleftarrows R^-$. Si nous prenons pour électrode étalon l'électrode à calomel, la réaction réversible sur cette électrode est [7]

$$Hg\,(l) + Cl^- \rightleftarrows HgCl\,(cr) + e\,(Hg),$$

de sorte que la réaction totale sur les deux électrodes sera

$$R + Hg\,(l) + Cl^- \rightleftarrows R^- + HgCl\,(cr)\,. \qquad (8)$$

A l'aide de l'équation (7), on tire

$$E_{1/2} = -\Delta\mathcal{E} + \boldsymbol{k}\,T\left(\mathrm{Log}\,f + \mathrm{Log}\,\frac{\gamma_{éq}}{\gamma_{1/2}} - \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,\frac{D_R}{D_{R^-}} - \mathrm{Log}\,C\right),$$

où $f = f_{R^-}\, f_{HgCl}/f_R\, f_{Hg}\, f_{Cl^-}$ est le rapport des fonctions de répartition et $\gamma = \gamma_{R^-}\, \gamma_{HgCl}/\gamma_R\, \gamma_{Hg}\, \gamma_{Cl^-}$ le rapport des coefficients d'activité. Le rapport $\gamma_{éq}$ correspondant à l'équilibre, $\gamma_{1/2}$ correspondant à $E_{1/2}$, D_R et D_{R^-} étant les coefficients de diffusion de R et R^- respectivement, C est donné par $[HgCl]/[Hg]\,[Cl^-]$ et

$$(9) \qquad \Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_0(R^-) - \mathcal{E}_0(R) + \mathcal{E}_0(HgCl) - \mathcal{E}_0(Hg) - \mathcal{E}_0(Cl^-)$$
$$= \mathcal{E}_0(R^-) - \mathcal{E}_0(R) + w\,,$$

où $w = \mathcal{E}_0(HgCl) - \mathcal{E}_0(Hg) - \mathcal{E}_0(Cl^-)$.

La différence entre l'énergie de l'ion négatif et celle de la molécule neutre en solution se décompose en deux termes :

$$\mathcal{E}_0(R^-) - \mathcal{E}_0(R) = -A + \Delta E_{sol}\,,$$

où A est l'électroaffinité de l'hydrocarbure à l'état gazeux et

$$\Delta E_{sol} = E_{sol}(R^-) - E_{sol}(R)$$

la différence entre l'énergie de solvatation de l'ion négatif et de la molécule.

L'expression (9) de $\Delta\mathcal{E}$ serait exacte s'il n'y avait pas d'autres transformations pouvant entrer en compétition au cours de la réduction, comme par exemple l'adsorption de R à la surface du mercure et la désorption de R^- ou encore la formation de paires d'ions entre R^- et les ions présents dans la solution [17] ([3]). Donc, en toute généralité, nous pouvons écrire que

$$\Delta\mathcal{E} = -A + \Delta E_{sol} + w + w'\,,$$

où w' est l'énergie correspondant à de telles transformations possibles. Avec cette restriction, l'expression du potentiel de demi-onde polarographique des hydrocarbures conjugués devient [18]

$$(10) \qquad E_{1/2} = A - \Delta E_{sol} - (w + w') +$$
$$+ \boldsymbol{k}\,T\left(\mathrm{Log}\,f + \mathrm{Log}\,\frac{\gamma_{éq}}{\gamma_{1/2}} - \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\,\frac{D_R}{D_{R^-}} - \mathrm{Log}\,C\right).$$

On voit immédiatement que l'équation de Matsen [8] est une approximation de l'équation (10) ; il suffit, en effet, de négliger les termes entre parenthèses et de faire $w' = 0$ pour obtenir l'expression donnée par Matsen. On peut, de même, constater que la formule de Hoijtink & van Schooten [6] est une autre approximation de l'équation (10). Cependant, il n'est pas évident que l'on puisse négliger les termes entre parenthèses et w' pour calculer ΔE_{sol}. Nous rappelons que Bergman avait remarqué que $E_{1/2}$ n'était pas, dans plusieurs cas, tout à fait indépendant de la concentration de l'hydrocarbure. Le potentiel de demi-onde, dans ces cas, devenait légèrement plus négatif quand la concentration diminuait. Etant donné que plusieurs facteurs, comme les coefficients de diffusion, w', etc., dépendent de la concentration de l'hydrocarbure, on pourrait donc conclure que les termes figurant dans l'équation (10) pourraient n'être pas négligeables dans certains cas et qu'il serait nécessaire d'en tenir compte, surtout quand on désire calculer la valeur absolue de ΔE_{sol}.

([3]) L'auteur est reconnaissant au Professeur Koutecky d'avoir attiré son attention sur ce point.

II. L'électroaffinité des hydrocarbures

1. **Les mesures expérimentales.** — L'électroaffinité A d'un composé est, par définition, la différence entre l'énergie E de la molécule et l'énergie E^- de l'ion négatif de ce composé à l'état fondamental en phase gazeuse :

$$A = E - E^- . \tag{11}$$

Cette différence est égale à l'énergie dégagée au cours de la formation de l'ion négatif à partir de la molécule neutre.

Deux techniques permettent actuellement de mesurer les électroaffinités : la méthode d'impact électronique [19] et la méthode « photocinétique » préconisée par Lovelock [20]. Malheureusement, la mesure de l'électroaffinité des hydrocarbures aromatiques par ces méthodes est très délicate et, à notre connaissance, il n'existe pas de mesures d'électroaffinité des hydrocarbures effectuées au moyen de la méthode d'impact électronique. Par contre Wentworth & Becker [21], en utilisant la méthode photocinétique, ont pu mesurer l'électroaffinité d'un nombre limité d'hydrocarbures.

Dans cette méthode le composé étudié est vaporisé dans un courant d'argon contenant 1 % d'hydrogène. Ce mélange est, ensuite, dirigé vers une chambre d'ionisation. Parallèlement, un échantillon de ce gaz est envoyé dans un détecteur à photoionisation (mis au point également par Lovelock) dont le rôle est de déterminer la concentration en hydrocarbure du mélange gazeux. Dans la chambre d'ionisation, des électrons sont libérés au moyen d'un rayonnement β émis par une surface métallique radioactive se trouvant dans la chambre. Un certain nombre de molécules d'hydrocarbure capturent des électrons en donnant naissance à des ions négatifs. Les électrons restant libres sont collectés par une électrode dont le potentiel est contrôlé au moyen d'impulsions électriques.

Dans cette technique, on mesure pratiquement le coefficient d'absorption des électrons par la vapeur considérée. Ce coefficient est le rapport des électrons absorbés par la vapeur à la concentration de cette vapeur hydrocarbonique dans le mélange gazeux.

En interprétant cette méthode de formation des ions négatifs, Wentworth & Becker [21] identifient le coefficient d'absorption des électrons à la constante d'équilibre de la réaction $AB + e^- \rightleftarrows AB^-$, où AB représente la molécule neutre ; la constante d'équilibre étant liée à l'électroaffinité cela permet d'estimer cette dernière quantité.

Le tableau I contient les résultats obtenus par cette méthode.

Pour l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures il est nécessaire de connaître les électroaffinités d'un assez grand nombre d'hydrocarbures. Or, à simple vue du tableau I, on peut se rendre facilement compte que le nombre de résultats est très limité et tout à fait insuffisant pour mener à bien l'étude que nous avons entreprise.

TABLEAU I

Hydrocarbure	A mesuré (eV)
Triphénylène	+ 0,14
Phénanthrène	+ 0,20
Chrysène	+ 0,33
Benz(c)phénanthrène	+ 0,33
Pyrène	+ 0,39
Anthracène	+ 0,42
Benz(a)anthracène	+ 0,46

Ainsi nous avons envisagé de compléter cette insuffisance numérique par des calculs théoriques, les quelques résultats de mesures devant servir de contrôle aux méthodes proposées.

2. **Méthodes théoriques.** — Le calcul des électroaffinités des hydrocarbures est un problème qui a déjà été abordé par de nombreux chercheurs [8, 23, 24].

Nous avons vu que, d'après sa définition, le calcul de l'électroaffinité réclame la connaissance de l'énergie des états fondamentaux de la molécule et de l'ion négatif correspondant. On connaît actuellement plusieurs méthodes permettant de réaliser un tel calcul.

De plus, pour certaines méthodes du type « orbitales moléculaires », une extension du théorème de Koopman [26] permet d'identifier l'électroaffinité (au signe près) et l'énergie attachée à la plus basse orbitale moléculaire libre de la molécule de l'hydrocarbure.

3. **Rappel des différentes méthodes.** — Les méthodes utilisées sont en général du type l. c. a. o., combinaison linéaire des orbitales atomiques. Elles sont appliquées à l'étude des molécules conjuguées où l'on distingue entre deux systèmes d'orbitales moléculaires : un système σ d'orbitales localisées formant le cœur de la molécule et un système π d'orbitales délocalisées décrivant les électrons mobiles de la molécule. La fonction d'onde Ψ du système π est souvent représentée par un produit ou un déterminant construit sur des spinorbitales Φ_i dont la partie spatiale est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ_p.

1. Méthode de Hückel. — Dans cette méthode les orbitales atomiques χ_p sont supposées orthogonales et l'opérateur hamiltonien n'est pas explicité. L'énergie du système π est égale à la somme des énergies attachées aux orbitales moléculaires occupées de ce système. Elle s'exprime en termes α (intégrale coulombienne) et β (intégrale de résonance) qui sont deux quantités que l'on ajuste empiriquement.

Sans qu'il soit possible d'entrer dans les détails, nous rappellerons que ce type de calcul attribue à la molécule et à son ion les mêmes orbitales moléculaires, si bien que les électroaffinités obtenues à partir de la différence d'énergie entre la molécule et l'ion s'identifient parfaitement aux résultats obtenus à partir de l'application du théorème de Koopman.

Pour calculer les électroaffinités des hydrocarbures alternants par cette méthode il faut déterminer les valeurs des paramètres α et β. R. Daudel a montré qu'une relation de la forme $I = 5{,}5 + 4\ m_n$ reliait convenablement les énergies de première ionisation (les potentiels d'ionisation) mesurées I des hydrocarbures conjugués au coefficient m_n correspondant à l'énergie de la plus haute orbitale occupée, cette énergie étant donnée par [24] $E_n = \alpha - m_n \beta$. Il en résulte que, d'après l'énergie d'ionisation, on aurait $\alpha = -5{,}5$ eV et $\beta = -4$ eV.

Si l'on utilise ces valeurs pour calculer les électroaffinités on trouve des valeurs qui sont trop grandes par rapport aux électroaffinités expérimentales de Went-

worth & Becker [21]. Nous avons, en effet, fait ce calcul et le tableau II donne les résultats obtenus.

Tableau II

Hydrocarbure	$A_{calculé}$	$A_{mesuré}$	ΔA
Triphénylène	2,76	0,14	2,62
Phénanthrène	3,08	0,20	2,88
Chrysène	3,42	0,33	3,09
Benz(c)phénanthrène	3,23	0,33	2,90
Pyrène	3,72	0,39	3,33
Anthracène	3,84	0,42	3,42
Benz(a)anthracène	3,69	0,46	3,23

Les paramètres ajustés d'après les potentiels d'ionisation donnent de mauvaises électroaffinités quant à leur valeur absolue. Il semble donc qu'il soit nécessaire de traiter les ions négatifs d'une manière différente des ions positifs.

On pourrait penser aussi à déterminer α et β à partir des électroaffinités mesurées par Wentworth & Becker, mais ce moyen n'est pas sans risque du fait que l'intervalle des données expérimentales est très petit (0,32 eV). Enfin, la méthode de Hückel appartient à la catégorie des méthodes dites « naïves » [23]. Si sa simplicité l'a fait beaucoup utiliser en pratique, il ne faut pas oublier les insuffisances théoriques qu'elle contient dès que l'on désire obtenir des résultats quantitatifs.

2. Méthodes semi-empiriques. — Ces méthodes sont plus élaborées que la méthode de Hückel ; elles dérivent généralement des méthodes de champ autocohérent [25].

La fonction d'onde Ψ du système π de la molécule ou de l'ion peut être représentée par un déterminant satisfaisant au principe de Pauli construit sur des orbitales moléculaires autocohérentes. Les orbitales moléculaires de la molécule sont, en général, différentes de celles des ions correspondants ; par conséquent, l'utilisation du théorème de Koopman donnerait une électroaffinité différente de celle obtenue à partir de la différence entre les énergies de la molécule et de son ion négatif [équation (11)].

Pour une molécule ayant un système π à n orbitales doublement occupées (n couches complètes), la fonction d'onde est représentée par un déterminant de Slater. Conformément aux notations usuelles, ce déterminant est symbolisé par son terme diagonal :

$$\Psi = | \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \ldots \Phi_n \bar{\Phi}_n | . \tag{12}$$

Les orbitales Φ_i sont des fonctions propres de l'opérateur autocohérent à couches complètes [25]

$$H^{a.c.} = H^c + \sum_{j=1}^{n} (2 J_j - K_j) , \tag{13}$$

où H^c est l'opérateur monoélectronique du cœur et les J_j, K_j sont respectivement les opérateurs coulombien et d'échange. L'énergie électronique totale correspondant au déterminant (12) est de la forme

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^c + \sum_{i,j}^{n} (2 J_{ij} - K_{ij}) , \tag{14}$$

où les ε_i^c sont les éléments de matrice diagonaux de l'opérateur H^c, les J_{ij} les intégrales coulombiennes et les K_{ij} les intégrales d'échange. Dans le cadre de l'approximation l. c. a. o., les orbitales Φ_i sont développées dans une base d'orbitales atomiques χ_p :

(15) $$\Phi_i = \sum_p c_{ip}\,\chi_p\,.$$

Toutefois, la réalisation matérielle des calculs est faite moyennant l'introduction des approximations proposées par Pariser & Parr [27].

a) Le recouvrement différentiel entre orbitales atomiques est supposé nul, ce qui a pour conséquence l'annulation de toutes les intégrales de répulsion électronique sauf celles du type coulombien :

$$(pp \mid qq) = \int \chi_p(1)\,\chi_p(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\chi_q(2)\,\chi_q(2)\,d\nu_1\,d\nu_2\,.$$

b) Les intégrales coulombiennes monocentriques (pp | pp), les

$$\beta^c_{pq} = \int \chi_p(1)\,H^c(1)\chi_q(1)\,d\nu_1$$

correspondant à des centres atomiques p et q adjacents et

$$w_{2p} = \int \chi_p(T + U^+_p)\chi_p\,d\nu\,,$$

résultant de l'approximation de Goeppert-Mayer & Sklar [44] sont des quantités ajustées empiriquement. β^c_{pq} est considéré nul si les deux centres p et q ne sont pas liés.

c) Les intégrales coulombiennes bicentriques (pp | qq) sont calculées pour des distances r entre p et q plus grandes que 2,80 Å par la méthode de la sphère uniformément chargée. Pour les distances r inférieures à 2,80 Å, elles sont interpolées au moyen d'une équation quadratique [27].

Pour un ion ayant n orbitales doublement occupées (n couches complètes) et une orbitale Φ_0 simplement occupée (couche ouverte), la fonction d'onde du système π peut s'écrire sous forme de déterminant :

(16) $$\Psi = \mid \Phi_1\,\bar{\Phi}_1 \ldots \Phi_n\,\bar{\Phi}_n\,\Phi_0 \mid\,.$$

L'énergie correspondant à cette fonction est donnée par la formule suivante :

(17) $$E^- = 2\sum_{i=1}^{n} \mathcal{C}^c_i + \mathcal{C}^c_0 + \sum_{i,j}^{n} (2\,J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i=1}^{n} (2\,J_{0i} - K_{0i})\,.$$

Les orbitales autocohérentes dans le déterminant (16) sont en général les solutions du système d'équations suivant [28] :

(18) $$H^s\Phi_i = \sum_{k=1}^{n} \mathcal{C}_{ki}\,\Phi_k + \mathcal{C}_{0i}\,\Phi_0\,, \qquad H''^s\Phi_0 = \mathcal{C}''_0\,\Phi_0 + 2\sum_{i}^{n} \mathcal{C}_{0i}\,\Phi_i\,,$$

où H^s et H''^s sont des opérateurs définis par les formules

(19) $$H^s = H^c + \sum_{j=1}^{n} (2\,J_j - K_j) + \frac{1}{2}(2\,J_0 - K_0)$$

et

(20) $$H''^s = H^c + \sum_{j=1}^{n} (2\,J_j - K_j)\,.$$

Les solutions du système d'équations (18) satisfont aux conditions d'autocohérence [28].

Une méthode pour obtenir ces solutions est de partir des conditions d'autocohérence et résoudre les équations non homogènes qui en résultent ; c'est la méthode de Lefebvre [28]. Cependant, il est possible, comme Roothaan l'a démontré [29],

de ramener le système (18) à une équation aux valeurs propres, dont les solutions sont équivalentes, du point de vue énergétique, aux solutions de (18). De leur côté, Bessis & Chalvet [30] ont pu mettre au point un programme de machine pour calculer les orbitales autocohérentes des ions et radicaux possédant une seule couche ouverte. Ce programme utilise un opérateur assez compliqué, qui agit pour les couches complètes comme l'opérateur H^s (19) et pour la couche ouverte comme l'opérateur H''^s (20). La diagonalisation de la matrice de cet opérateur aboutit à des fonctions Φ_i qui satisfont aux conditions d'autocohérence.

Nous avons utilisé ce programme pour nos calculs. Les fonctions Φ_i sont aussi des combinaisons linéaires des orbitales atomiques et le calcul est effectué en utilisant toujours les approximations de Pariser & Parr [27].

Nous donnons, à titre d'exemple, quelques valeurs obtenues par ces procédés (tableau III), le calcul étant fait avec les valeurs suivantes des paramètres :

$$w_{2p} = -11{,}22 \text{ eV}, \quad (pp \mid pp) = 10{,}53 \text{ eV}, \quad \beta^c = -2{,}39 \text{ eV}.$$

Tableau III

Composé	$A_{cal} = -E^-$	A_{exp}	$I_{cal} = -E^+$	I_{exp}	$(I+A)_{cal}$	A_{Koop}	I_{Koop}	$(I+A)_{Koop}$
Naphtalène	1,68 eV		10,23	8,02-8,5	11,91	1,58	10,33	11,91
Anthracène	2,49	0,42	9,42	7,23-8,4	11,91	2,31	9,60	11,91
Tétracène	2,99		8,92	7,15	11,91	2,78	9,13	11,91

On constate immédiatement que les électroaffinités, comme les potentiels d'ionisation calculés soit à partir de la différence entre l'énergie de la molécule et l'énergie de l'ion, soit par l'application du théorème de Koopman sont trop grandes par rapport aux mesures expérimentales.

La valeur $-2{,}39$ eV de β^c utilisée dans le calcul précédent était ajustée de manière à retrouver le spectre du benzène [27]. On pourrait, d'une autre façon, l'ajuster sur le potentiel d'ionisation du benzène et utiliser ensuite la valeur trouvée pour calculer les potentiels d'ionisation et les électroaffinités des hydrocarbures. Mais ce procédé conduit à des valeurs qui ne sont pas plus satisfaisantes que celles que l'on obtient à partir des paramètres de Pariser & Parr. Nous avons, en effet, trouvé que la valeur $-0{,}05$ eV pour β^c reproduit le potentiel d'ionisation mesuré du benzène $I = 9{,}24$. Utilisant cette valeur avec le théorème de Koopman nous avons trouvé les résultats du tableau IV.

Tableau IV

Composé	I_{Koop}	I_{exp}	A_{Koop}	$(I+A)_{Koop}$
Naphtalène	9,35	8,0-8,5	2,56	11,91
Anthracène	9,21	7,2-8,4	2,70	11,91
Tétracène	9,33	7,2	2,58	11,91
Pentacène	9,18		2,73	11,91

On remarque encore une fois que si le potentiel d'ionisation est amélioré, l'électroaffinité, au contraire, devient plus mauvaise et vice versa (comparer au tableau III). Il est aussi intéressant de remarquer que la somme $I + A$ est égale à une constante (voir [23]) et cette constante égale à 11,91 eV dans les deux procédés. Cette propriété se conserve aussi

(tableau III) même quand on calcule les électroaffinités et les potentiels d'ionisation strictement par les formules $I = E^+ - E$ et $A = E - E^-$ et la constante $I + A$ a toujours la même valeur (11,91 eV). Donc, on ne peut pas espérer obtenir par cette méthode de bonnes électroaffinités avec des paramètres ajustés sur les potentiels d'ionisation.

4. **L'effet de charge.** — La difficulté d'obtenir, par un calcul non empirique ou semi-empirique, des potentiels d'ionisation en bon accord avec l'expérience était connue depuis longtemps [31]. Cette difficulté est attribuée au phénomène de « relaxation » des électrons de l'ion après l'ionisation de la molécule ; autrement dit, les orbitales moléculaires du système d'électrons résiduels sont altérées par l'ionisation. En toute rigueur, pour calculer les potentiels d'ionisation et les électroaffinités, il faut tenir compte de cette déformation. Dans les méthodes l. c. a. o. la base des orbitales atomiques utilisée pour la description de la molécule doit être convenablement modifiée pour qu'elle puisse être utilisée pour la description des ions. Un moyen pour modifier cette base est de corriger l'exposant des orbitales atomiques (de Slater, par exemple) en fonction de la répartition de la charge électronique sur les atomes de l'ion. Cette correction porte le nom de « correction d'effet de charge ». Dans le cadre des méthodes semi-empiriques l'introduction de l'effet de charge se ramène à une correction des paramètres en fonction de la densité de charge [32, 33].

A ce propos, deux questions se dégagent.

a) Faut-il corriger, d'après l'effet de charge, seulement le système des orbitales π des hydrocarbures conjugués ou les deux systèmes d'orbitales π et σ ?

b) Les ions positifs et les ions négatifs devront-ils être traités, suivant l'effet de charge, de la même façon et avec les mêmes paramètres ou bien y a-t-il de ce point de vue une différence entre les deux sortes d'ions ?

Il n'est pas facile de répondre à ces questions, surtout quand il s'agit de grosses molécules conjuguées. Cependant, la première question a été discutée par plusieurs auteurs. Par exemple, Lykos & Parr [31] suggèrent que le système σ (le cœur) de l'ion positif devrait être différent de celui de la molécule correspondante. Mais s'il est probable que le cœur de l'ion positif est modifié par rapport à la molécule correspondante, surtout dans le cas des petites molécules, il est beaucoup moins évident que ce soit le cas pour les ions négatifs (voir le calcul sur l'éthylène).

Quant à la deuxième question, à notre connaissance, elle n'a pas été abordée. En effet, de nombreux auteurs [8, 23, 34] traitent les deux sortes d'ions de la même manière et avec les mêmes paramètres sans même poser la question.

5. **L'introduction de l'effet de charge dans le calcul semi-empirique.** — Hoyland & Goodman [33, 34] ont proposé une méthode pour introduire l'effet de charge dans le calcul semi-empirique des potentiels d'ionisation et les électroaffinités des hydrocarbures conjugués. Ces auteurs introduisent deux sortes de déformations dans les ions : déformation π modifiant le système π et déformation σ concernant le cœur. Ils traitent aussi les ions négatifs avec des paramètres ajustés pour des ions positifs.

Comme nous l'avons déjà signalé, la nécessité de la correction σ, surtout pour

les gros ions négatifs, n'est pas tout à fait évidente. On peut ajouter qu'en utilisant les mêmes paramètres pour les deux sortes d'ions ces auteurs n'ont pas tenu compte explicitement de la différence entre l'énergie de corrélation de l'ion positif et celle de l'ion négatif (voir l'éthylène). Pour ces raisons nous avons repris la question en suggérant la façon suivante pour introduire l'effet de charge dans le calcul semi-empirique des énergies des ions.

On corrigera les deux paramètres : l'intégrale monocentrique (pp | pp) et w_{2p}. Les paramètres, correspondant à l'ion, seront donnés par les relations suivantes [33] :

$$(pp \mid pp) = (pp \mid pp)^0 + a\,\Delta q_p \,, \tag{21}$$

$$-w_{2p} = -w^0_{2p} + b\,\Delta q_p \,. \tag{22}$$

L'indice 0 indique la valeur correspondant à la molécule neutre ; Δq_p (charge nette de l'atome p) est, par définition, égale à $1 - q_\pi$, où q_π est la charge π sur l'atome p. a et b sont des paramètres à déterminer. La correction des intégrales bicentriques est négligée, parce que cette correction devrait être très petite, de l'ordre de grandeur de la précision de la méthode. Quant aux β^c, ils sont supposés invariants, vis-à-vis de l'effet de charge, mais ils seront ajustés avec les longueurs de liaison selon l'équation de Pariser & Parr [4] :

Tableau V

Notation de la liaison	r (Å)	$-\beta^c$ (eV)
(4, 4, 4, 4)	1,440	1,85
(2, 3, 4)	1,425	2,00
(3, 3, 4, 4)	1,415	2,10
(3, 3, 4), (2, 2), (2, 2, 3)	1,400	2,26
(2, 3)	1,375	2,57
(3, 3)	1,370	2,64
(2, 4, 4), (3, 4, 4)	1,410	2,15
(3, 3, 3, 3)	1,415	2,10
(3, 3, 3, 4)	1,43	1,95
(3, 4, 4, 4)		1,90

$$\beta^c_{pq} = -2\,671{,}9 \exp(-5{,}05\, r_{pq})\ \text{eV} \,. \tag{23}$$

Les longueurs de liaison r sont estimées à partir de la notion de notation des liaisons [35, 36]. Le tableau V contient quelques valeurs de β^c et les r correspondants.

6. **La détermination des paramètres** a **et** b. — *1. Le paramètre* a. — L'intégrale monocentrique (pp | pp) calculée avec les orbitales atomiques $2p_\pi$ de Slater est proportionnelle à la charge effective Z du noyau [37]. Après l'introduction de la correction due à l'énergie de corrélation, cette intégrale reste proportionnelle au Z de Slater [32, 38]. On peut donc écrire

$$a = -\frac{d(pp \mid pp)}{dq} = -\frac{d(pp \mid pp)}{dZ}\,\frac{dZ}{dq} \,. \tag{24}$$

En utilisant la valeur 10,53 eV pour $(pp \mid pp)^0$, la quantité $d(pp \mid pp)/dZ$ sera égale à 10,53/3,25. Les règles de Slater pour déterminer Z donnent

$$dZ/dq = -0{,}35 \,, \tag{25}$$

d'où, finalement,

$$a = \frac{10{,}53}{3{,}25} \times 0{,}35 = 1{,}134\,\frac{\text{eV}}{e} \,. \tag{26}$$

(4) C'est l'équation corrigée de la référence [27].

2. *Le paramètre b.* — La détermination de ce paramètre est un peu plus délicate que celle du paramètre *a*. On peut, en effet, envisager plusieurs possibilités pour estimer la valeur de *b*.

a) A partir de la définition de w_{2p} on a

$$w_{2p} = \int \chi_p \, (T + U_p^+) \chi_p \, d\upsilon \,, \tag{27}$$

où T est l'opérateur de l'énergie cinétique et U_p^+ le potentiel dû au cœur atomique p, l'orbitale χ étant considérée comme l'orbitale $2p_\pi$ de Slater. Le potentiel U_p^+ peut se développer explicitement de la façon suivante (voir aussi chap. III) :

$$U_p^+ = -\frac{4}{r} + \sum_j J_j \qquad (j = 2s, 2p_x, 2p_y) \,. \tag{28}$$

Dans cette expression J_j représente l'opérateur coulombien et r la distance de l'électron au noyau. La charge effective du noyau est prise égale à 4 en acceptant que les deux électrons 1s aient un effet d'écran égal à 1. Tenant compte de l'expression (28), l'équation (27) devient

$$w_{2p} = T_{\chi_p \chi_p} - 4 \left\langle \chi_p \frac{1}{r} \chi_p \right\rangle + (2s\ 2s \mid \chi_p \chi_p) + (2p_x\ 2p_x \mid \chi_p \chi_p) + \\ + (2p_y\ 2p_y \mid \chi_p \chi_p) \,. \tag{29}$$

En exprimant les intégrales en fonction de l'exposant δ des orbitales de Slater [37], on obtient

$$w_{2p} = \tfrac{1}{2} \delta^2 - 0{,}938\,283\ \delta \text{ u.a.} \tag{30}$$

Etant donné que le paramètre *b*, d'après la définition, est au premier ordre la dérivée de w_{2p} par rapport à la charge, on écrit

$$b = \frac{dw_{2p}}{dq} = \frac{dw_{2p}}{dZ} \frac{dZ}{dq} = -0{,}35 \frac{dw_{2p}}{dZ} \,; \tag{31}$$

Z est lié à δ par $\delta = Z/2$, d'où

$$b = -0{,}175 \frac{dw_{2p}}{d\delta} = -3{,}103 \text{ V} \,. \tag{32}$$

On remarque que cette méthode donne au paramètre *b* une valeur négative, ce qui veut dire que w_{2p} diminue (en valeur absolue) avec la charge π contrairement à ce qu'on aurait pu penser à priori. La raison est probablement due au fait que cette méthode revient finalement à changer l'exposant δ des orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_\pi$ sans changer le nombre des électrons dans l'atome p. Par conséquent, l'atome devient instable et *b* est négatif.

b) Une autre possibilité pour évaluer *b* est la suivante. Considérons les processus

$$C^- (\text{tr tr tr } \pi^2) \rightarrow C (\text{tr tr tr } \pi) \,, \qquad C (\text{tr tr tr } \pi) \rightarrow C^+ (\text{tr tr tr}) \,,$$

où tr représente l'orbitale hybride trigonale et π l'orbitale $2p_\pi$ de l'atome C ou l'ion C^+ à l'état de valence sp^2. L'énergie correspondant au premier processus est l'électroaffinité A du carbone à l'état de valence sp^2. Quant à l'énergie du deuxième processus, elle est égale au potentiel d'ionisation I du carbone dans le même état de valence. Donc, on peut écrire

$$E(C) = E(C^-) + A \,, \qquad E(C^+) = E(C) + I = E(C^-) + A + I \,.$$

En prenant l'énergie $E(C^-)$ de l'ion négatif comme point de référence, on peut

représenter ces relations par la figure 2. La courbe, dans ce schéma, représente la variation de l'énergie du carbone en fonction de la charge π. Il est évident que b est la pente de la tangente à cette courbe au point $\Delta q = 0$ correspondant à l'atome neutre. Cette pente est égale, en effet, à $(A + I)/2$ (cette quantité représente aussi l'électronégativité du carbone dans l'état de valence [39]), d'où

(33) $$b = (A + I)/2 .$$

Utilisant des valeurs semi-empiriques (par exemple, celles de Hinze & Jaffé [39]) pour A et I, on trouve

(34) $$b = (0{,}026 + 11{,}16)/2 = 5{,}593 .$$

Cette valeur est évidemment très différente de la valeur 3,103 trouvée par la première méthode.

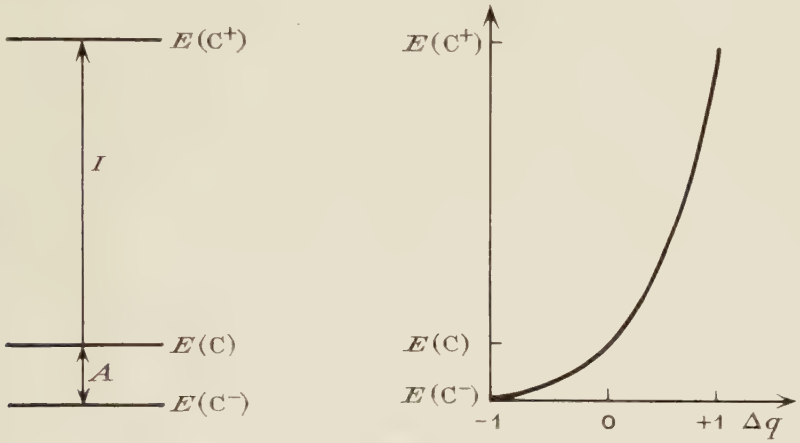


FIG. 2.

c) Nous signalons, enfin, que Brown & Heffernan [32] ont proposé une équation donnant I ($= -w_{2p}$) en fonction de Z. Cette équation était établie à partir des potentiels d'ionisation des atomes et ions isoélectroniques C, O^+ et N^{2+} au même état de valence. En utilisant la méthode de ces auteurs, avec les données de Hinze & Jaffé [39], on trouve pour le carbone à l'état (tr tr tr π) l'équation suivante :

$$I = 0{,}441\,6\ Z^2 + 8{,}397\,2\ Z - 20{,}794\,7 ,$$

ce qui donne

(35) $$b = 3{,}94\ \text{eV}/e .$$

On en conclut donc que la valeur calculée du paramètre b varie selon la méthode de calcul et il est difficile de décider quelle est la meilleure valeur à adopter. Pour cette raison, nous avons préféré laisser ce paramètre comme paramètre empirique.

Pour calculer les électroaffinités des hydrocarbures, on pourrait donc ajuster la valeur de b sur l'électroaffinité expérimentale d'un hydrocarbure donné et utiliser ensuite cette valeur pour calculer les électroaffinités des autres hydrocarbures. Mais avant de procéder ainsi, nous avons jugé prudent de contrôler la méthode proposée pour introduire l'effet de charge dans le calcul semi-empirique en l'appliquant d'abord au calcul des potentiels d'ionisation d'un certain nombre

d'hydrocarbures et en comparant les résultats du calcul aux mesures expérimentales.

Nous avons ajusté la valeur de b sur le potentiel d'ionisation du naphtalène ($I = 8{,}50$ eV), ce qui donne

$$b = 2{,}65 \,. \tag{36}$$

7. **Application.** — Les paramètres a et b étant déterminés, nous avons calculé les potentiels d'ionisation des hydrocarbures appartenant à des familles de différentes géométries (tableau VI).

Le calcul est réalisé avec le programme de Bessis & Chalvet [30], adapté pour l'introduction de l'effet de charge selon la méthode que nous avons suggérée. Dans le calcul, les paramètres (pp | pp) et w_{2p} sont corrigés à chaque itération d'après les formules (21) et (22). Le tableau VI résume les résultats obtenus.

On remarque dans ce tableau que l'accord entre les potentiels d'ionisation calculés et les potentiels mesurés est très satisfaisant, ce qui justifie cette façon d'introduire l'effet de charge.

Nous avons également calculé les électroaffinités de la même série d'hydrocarbures en utilisant les mêmes valeurs des paramètres a et b. Les résultats semblent être systématiquement trop petits (comparés aux quelques valeurs de Becker). Nous constatons donc, une fois de plus, que les paramètres ajustés sur les potentiels d'ionisation donnent de mauvaises électroaffinités.

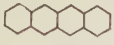
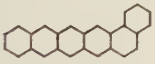
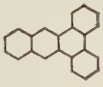
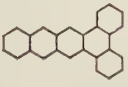
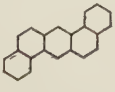
On remarque, d'autre part, que la somme du potentiel d'ionisation I et de l'électroaffinité A est constante pour tous les hydrocarbures considérés. Cette propriété caractérise les méthodes de type l. c. a. o., comme la méthode de Hückel et celle de Pariser & Parr ; elle subsiste même après l'introduction de l'effet de charge. La constance de la somme de $I + A$ est due à la propriété d'image des orbitales moléculaires occupées et virtuelles des hydrocarbures (voir, par exemple, Hush & Pople [23]).

Becker & Wentworth [21, 22] ont démontré aussi que cette propriété était justifiée par l'expérience. La somme $I + A$, d'après eux, est égale à 8,02 eV. Donc, la constante $I + A$ calculée semble être d'environ 0,9 eV trop petite (voir tableau VI). Les potentiels d'ionisation calculés étant en bon accord avec l'expérience, il en résulte que les électroaffinités sont systématiquement environ 1 eV inférieures aux valeurs expérimentales. Nous tâcherons, dans le chapitre suivant d'expliquer la raison de la différence entre les électroaffinités calculées et mesurées.

III. La différence entre les énergies de corrélation des ions positifs et des ions négatifs des hydrocarbures conjugués

1. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il n'était pas possible, dans le cadre des méthodes l. c. a. o. avec l'utilisation des approximations de Pariser & Parr, d'obtenir de bonnes valeurs absolues des électroaffinités en utilisant des paramètres empiriques ajustés en vue du calcul des potentiels d'ionisation et que cette difficulté subsiste même après l'introduction d'une correction d'effet de charge selon le procédé que nous avons suggéré.

Tableau VI

Composé	I_{cal}	I_{exp}	A_{cal}	$(I + A)_{cal}$	A_{exp}	$(I + A)_{exp}$
	8,50	8,50	— 1,33	7,17		
	7,65	7,53 8,40	— 0,48	7,17	0,42	7,95 8,82
	7,04	7,15	+ 0,13	7,17		
	6,62		+ 0,56	7,18		
	8,10	8,03 8,62	— 0,92	7,18	0,20	8,23 8,82
	6,99		+ 0,18	7,17		
	6,59		+ 0,58	7,17		
	7,93	8,0	— 0,75	7,18	0,14	8,18
	7,46		— 0,28	7,18		
	6,94		+ 0,23	7,17		
	7,78	7,8	— 0,61	7,17	0,33	8,13
	7,45		— 0,28	7,17		

La raison de la différence de comportement entre les deux sortes d'ions est probablement due à la différence d'énergie de corrélation entre ces ions.

Les électrons d'un système électronique ne peuvent pas se rapprocher infiniment l'un de l'autre, à cause de la forte répulsion électronique entre eux. Or, la fonction d'onde utilisée pour représenter l'état de ce système est construite sur des orbitales moléculaires ; elle n'interdit pas aux électrons de spins différents de se rapprocher, ce qui fait que l'énergie calculée à partir de cette fonction est plus grande que l'énergie réelle du système considéré. La différence entre ces deux énergies est l'énergie de corrélation [45].

Etant donné que l'ion négatif possède deux électrons de plus que l'ion positif correspondant, l'énergie de corrélation du premier ion doit être plus grande que celle du deuxième [41]. Lorsqu'on ajuste les paramètres empiriques pour calculer des potentiels d'ionisation, on néglige cette différence d'énergie de corrélation entre les deux ions et les paramètres ainsi déterminés ne donneront pas les meilleures électroaffinités.

Pour vérifier cette hypothèse, il faut calculer les énergies de corrélation des deux sortes d'ions par une méthode adaptée. La méthode d'interaction de configurations (ou i. c.) est utilisée souvent pour traiter des problèmes de ce type [45].

Nous devons rappeler que dans les méthodes du champ autocohérent du type l. c. a. o., les orbitales moléculaires des ions possèdent la propriété de « pseudo-image » ou « semi-pairing » ; autrement dit, les orbitales occupées de l'ion positif sont les pseudo-images des orbitales virtuelles de l'ion négatif correspondant et réciproquement [40]. Il en résulte que le calcul normal d'interaction de configurations (i. c.) (développé dans une base atomique limitée aux orbitales $2p_\pi$) donne le même abaissement d'énergie pour l'ion positif que pour l'ion négatif. Mais, après l'introduction de la correction d'effet de charge dans le calcul, les intégrales atomiques de l'ion positif sont différentes de celles de l'ion négatif et la propriété de pseudo-image est légèrement altérée. Donc, il n'est pas impossible de penser, à priori, que le calcul i. c. donne dans ce cas pour l'ion négatif une énergie de corrélation différente de celle de l'ion positif. Partant de cette remarque, nous avons fait un calcul d'interaction de configurations pour les ions, positif et négatif, du naphtalène. Nous n'avons pris en considération dans ce calcul que les configurations des états monoexcités qui ont des éléments matriciels non nuls avec l'état fondamental. Le calcul étant fait, nous avons trouvé que l'abaissement ΔE^+ de l'énergie de l'état fondamental de l'ion positif est pratiquement égal à celui de l'état fondamental de l'ion négatif ΔE^-, à savoir

$$\Delta E^+ = -0{,}18\ \text{eV}, \quad \Delta E^- = -0{,}19\ \text{eV}.$$

On pourrait penser que cette égalité provient de la limitation dans le choix possible des configurations. Pourtant, nous allons montrer sur deux exemples que ce résultat n'est qu'une conséquence de la méthode de calcul qui ne reflète pas la réalité physique et qu'il subsiste même si l'on prend en considération toutes les configurations possibles.

1. Cas de l'éthylène et de ses ions (fig. 3). — Les systèmes π de ces entités sont constitués de deux orbitales moléculaires, une orbitale liante Φ_1 et une orbitale antiliante Φ_2.

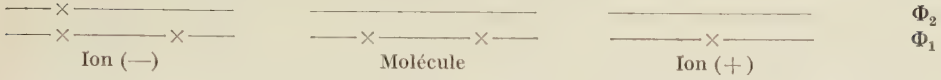


FIG. 3.

Pour des raisons de symétrie, il n'y a qu'une seule configuration pour représenter l'état fondamental de l'ion positif, $\Psi^{+} = \Phi_1$ et une seule configuration pour l'état fondamental de l'ion négatif $\Psi^{-} = |\Phi_1 \Phi_1 \Phi_2|$. La méthode d'interaction de configurations prévoit donc dans ce cas une énergie de corrélation nulle pour ces ions. S'il est compréhensible que l'énergie de corrélation du système π de l'ion positif soit nulle parce qu'il n'y a qu'un seul électron, il n'en est pas de même pour l'ion négatif.

Quant à la molécule neutre, son état fondamental est une combinaison linéaire de deux configurations ayant la même symétrie $\Psi^{0} = a|\Phi_1 \bar{\Phi}_1| + b|\Phi_2 \bar{\Phi}_2|$ et le calcul i. c. correspondant donne un abaissement non nul pour l'énergie de l'état fondamental.

Tout se passe donc comme si l'énergie de corrélation passait par un maximum correspondant à la molécule.

Ce résultat est invraisemblable, car il est déjà bien établi que la corrélation augmente avec le nombre des électrons [41].

2. Cas général. — Il n'est pas difficile de montrer, de plus, que ce résultat obtenu dans le cas de l'éthylène est général. Il suffit, en effet, d'examiner le cas d'une grosse molécule telle que le naphtalène qui possède dix électrons dans son système π.

Imaginons l'ion positif du naphtalène dix fois ionisé. L'énergie de corrélation du système π sera évidemment nulle (il n'y a plus d'électron dans ce système). Considérons, d'autre part, l'ion dix fois négatif ; les orbitales virtuelles de la molécule sont toutes remplies et il n'y a qu'une seule configuration pour représenter l'état fondamental de cet ion. Par conséquent, l'énergie de corrélation, d'après la méthode normale d'interaction de configurations, est nulle. Quant à la molécule neutre, elle aura le maximum de l'énergie de corrélation.

D'après ces remarques, l'énergie de corrélation varierait en fonction du nombre des électrons π, comme le montre la figure 4.

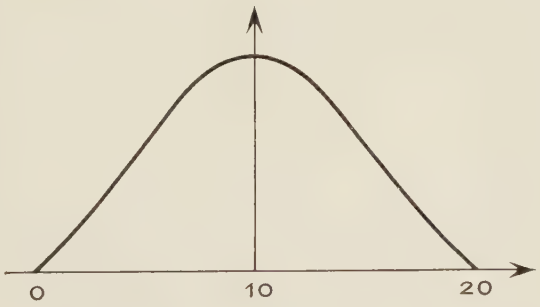


FIG. 4. — En abscisse, nombre d'électrons π ; en ordonnée, énergie de corrélation. Le maximum de cette énergie correspond à la molécule neutre, c'est-à-dire à l'abscisse 10.

La symétrie apparente de l'énergie de corrélation des ions positifs et négatifs par rapport à la molécule est une conséquence de la limitation de la base des orbitales atomiques aux seules orbitales $2p_\pi$. Il est donc évi-

dent que cette base n'est pas suffisante pour décrire les ions négatifs des hydrocarbures conjugués.

Pour mieux mettre en évidence la différence d'énergie de corrélation entre l'ion positif et l'ion négatif, il est nécessaire de faire le calcul d'interaction de configurations dans une base d'orbitales atomiques plus étendue que la base de $2p_\pi$.

2. **Calcul non empirique sur l'éthylène avec une base étendue d'orbitales atomiques.** — Etant donné la nature du problème que nous nous posons ici, nous essayons de traiter un exemple de la façon la plus élaborée possible. Pour cela, nous faisons un calcul sur la molécule d'éthylène et ses ions. Dans ces composés, le système des orbitales moléculaires délocalisées est assez limité pour permettre un traitement complet dans une base plus étendue que la base de $2p_\pi$. De plus, il est possible de conduire le calcul d'une manière non empirique ; les intégrales atomiques étant à un ou deux centres seulement peuvent être calculées exactement. A part la géométrie, il ne sera pas nécessaire d'introduire des paramètres empiriques qui risqueraient, dans un exemple isolé, de fausser la valeur intrinsèque des résultats.

Pour représenter le système délocalisé de l'éthylène et de ses ions, nous utilisons une base d'orbitales atomiques construite à partir des fonctions $2p_\pi$ et $3p_\pi$ de Slater. La raison qui nous a guidé dans ce choix est qu'un travail antérieur de Jacobs [42] développé selon ce procédé améliorait considérablement l'accord théorie-expérience dans l'étude du spectre ultraviolet de l'éthylène.

Pourtant, nous avons été amené à refaire complètement le calcul de cet auteur, en l'étendant aux ions positif et négatif dérivés. Car Jacobs d'une part s'est bornée seulement à l'étude de la molécule neutre de l'éthylène et, d'autre part, vu les moyens techniques de calcul dont elle disposait à l'époque, elle a dû introduire des simplifications qui ne seraient pas justifiables actuellement où l'on dispose de moyens plus efficaces pour mener à bien ce calcul (5).

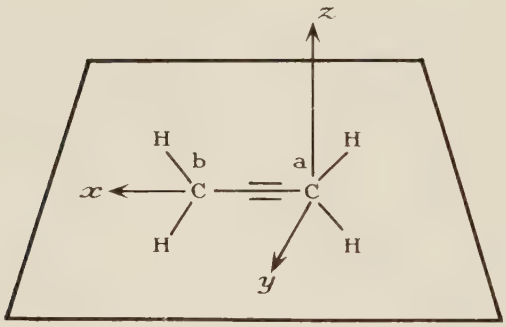


FIG. 5.

Soit a et b les deux atomes de carbone de l'éthylène (fig. 5) et soit, en général, ψ et χ les deux orbitales atomiques de la base utilisée dans le calcul des fonctions d'onde. Les orbitales moléculaires de symétrie construites à partir de ψ et χ sont données par les formules suivantes :

$$(37) \qquad \begin{aligned} \Phi_1 &= N_1(\psi_a + \psi_b), & \Phi_2 &= N_2(\psi_a - \psi_b), \\ \Phi_3 &= N_3(\chi_a + \chi_b), & \Phi_4 &= N_4(\chi_a - \chi_b), \end{aligned}$$

(5) Pour réduire le volume de calcul, Jacobs a limité le nombre de configurations dans le calcul i. c. et négligé quelques intégrales atomiques comme $(\psi_a\,\psi_a \mid \chi_a\,\chi_b)$ par exemple (qui est égale à 1,14 eV), ce qui produit une erreur dans l'intégrale moléculaire γ_{14} (3,71 eV au lieu de 16,08 eV). Quelques intégrales de pénétration sont aussi imprécises.

où

$$N_i = [2(1 \pm S_{ab})]^{-1/2} ; \tag{38}$$

S_{ab} est l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques correspondantes situées sur les centres a et b.

Les orbitales moléculaires Φ_i qui sont de symétries différentes sont orthogonales entre elles ; mais les orbitales de même symétrie ne le sont pas. Pour rendre les calculs plus commodes, nous les avons orthogonalisées par la méthode de Schmidt, soit

$$\theta_1 = \Phi_1 , \qquad \theta_2 = \Phi_2 ,$$
$$\theta_3 = (1 - M_1^2)^{-1/2} (\Phi_3 - M_1 \Phi_1) , \quad \theta_4 = (1 - M_2^2)^{-1/2} (\Phi_4 - M_2 \Phi_2) , \tag{39}$$

où

$$M_1 = \int \Phi_1 \Phi_3 \, dv \qquad M_2 = \int \Phi_2 \Phi_4 \, dv . \tag{40}$$

3. **L'extension de l'approximation de Goeppert-Mayer & Sklar.** — L'approximation de Goeppert-Mayer & Sklar [44] (GMS) est, en général, utilisée dans le cadre d'une base atomique se limitant à l'orbitale $2p_\pi$. Jacobs [42] a admis que cette approximation était valable, même dans la base de $2p$ et $3p$.

L'utilisation de l'approximation GMS dans ce cas se traduit par les deux relations suivantes :

$$(T + U_a^+)2p_a = w_{2p}(2p_a) , \qquad (T + U_a^+)3p_a = w_{3p}(3p_a) , \tag{41}$$

où T est l'opérateur de l'énergie cinétique et U_a^+ le potentiel dû au cœur du carbone a.

Les relations (41) donnent naissance au cours du calcul aux intégrales suivantes :

$$\int 3p_a (T + U_a^+)2p_a \, dv = S_{3p,2p} \, w_{2p} ,$$
$$\int 2p_a (T + U_a^+)3p_a \, dv = S_{3p,2p} \, w_{3p} . \tag{42}$$

Comme w_{2p} et w_{3p} ont des valeurs différentes, il en résulte que la même intégrale (en raison de l'hermiticité) possède deux valeurs différentes. De plus, les intégrales moléculaires

$$\mathcal{C}_{13}^c = \int \Phi_1 H^c \Phi_3 \, dv , \qquad \mathcal{C}_{31}^c = \int \Phi_3 H^c \Phi_1 \, dv \tag{43}$$

ne seront pas égales ; la même remarque est aussi valable pour les intégrales $\mathcal{C}_{24}^c$ et $\mathcal{C}_{42}^c$. Par conséquent, les éléments de matrice non diagonaux et non nuls de l'hamiltonien total H ne seront pas identiques et la matrice correspondante est non hermitique.

Si l'on remarque que dans les équations (41) on fait implicitement l'hypothèse que les orbitales $2p$ et $3p$ sont des valeurs propres de l'opérateur

$$h = T + U_a^+ , \tag{44}$$

on a l'origine de cette anomalie.

Si l'on veut conserver l'approximation de Goeppert-Mayer & Sklar en raison de sa commodité, on devra utiliser une base d'orbitales atomiques fonctions propres de l'opérateur h (44).

Soit ζ une telle fonction ; on a

$$\mathrm{h}\zeta = w\,\zeta\,, \tag{45}$$

où w est la valeur propre correspondante.

L'orbitale ζ peut être développée dans une base complète comme, par exemple, la base des orbitales de Slater. En se limitant aux orbitales $2p$ et $3p$, on peut écrire

$$\zeta = a\,2p + b\,3p\,, \tag{46}$$

où a et b sont des coefficients déterminés par le système des équations linéaires suivantes :

$$\begin{aligned} a\,(h_{2p,2p} - w) + b\,(h_{2p,3p} - S\,w) &= 0\,,\\ a\,(h_{3p,2p} - S\,w) + b\,(h_{3p,3p} - w) &= 0 \end{aligned} \tag{47}$$

et la condition de normalisation

$$a^2 + b^2 + 2\,a\,b\,S = 1\,, \tag{48}$$

où S est l'intégrale de recouvrement entre $2p$ et $3p$ (sur le même centre).

L'équation séculaire correspondant au système (47) s'écrit

$$\begin{vmatrix} h_{2p,2p} - w & h_{2p,3p} - S\,w \\ h_{3p,2p} - S\,w & h_{3p,3p} - w \end{vmatrix} = 0\,. \tag{49}$$

La solution de cette équation exige le calcul des éléments matriciels de l'opérateur h.

4. **La forme explicite du potentiel** U_a^+. — Dans l'opérateur h [équation (44)], U_a^+ représente le potentiel émanant du cœur du carbone a à l'état de valence $(sp)^2$. Soit tr_1, tr_2 et tr_3 les trois orbitales atomiques hybrides de la couche n = 2 du carbone [45]. En localisant les deux électrons 1s dans le noyau, on peut écrire

$$U_a^+ = -\frac{4}{r_a} + \sum_j J_j \qquad (j = tr_1, tr_2, tr_3 \text{ ou } 2s, 2p_x, 2p_y)\,, \tag{50}$$

où r_a est la distance de l'électron au noyau et J_j l'opérateur coulombien. Dans cette équation, on peut utiliser indifféremment soit les orbitales hybrides tr_1, tr_2, tr_3, soit $2s$, $2p_x$ et $2p_y$. Les axes x et y sont dans le plan de la molécule et l'axe x coïncide avec l'axe principal de la molécule (fig. 5).

L'expression (50) est utilisée souvent dans la littérature dans des calculs non empiriques [43], mais elle néglige la corrélation entre l'électron π et les électrons du cœur. En effet, si l'on calcule l'énergie d'ionisation à l'état de valence w_{2p} en utilisant l'équation (50) pour U_a^+, on trouve [équation (30)] $w_{2p} = -6{,}2$ eV, les orbitales atomiques étant les orbitales de Slater. La valeur calculée à partir des données expérimentales spectroscopiques est [27, 39] $w_{2p} = -11{,}22$ eV.

L'expression (50) de U_a^+ s'améliore si l'on y introduit l'opérateur d'échange K_j qui tient compte de l'énergie de corrélation de Pauli :

$$U_a^+ = -\frac{4}{r_a} + \sum_j (J_j - K_j) \qquad (j = 2s, 2p_x, 2p_y)\,. \tag{51}$$

En introduisant tous les termes d'échange dans (51), le calcul de w_{2p} donne $w_{2p} = -11{,}50$ eV. Cette valeur de w_{2p} est en meilleur accord avec l'expérience que la précédente. Pour cette raison, nous adoptons la forme explicite (51) de U^+ dans le reste du calcul.

TABLEAU VII. — *Intégrales atomiques*

La distance entre a et b est $R_{ab} = 2{,}556$ u. a., l'exposant de l'orbitale $2p$ est $\delta_{2p} = 1{,}59$, celui de $3p$ est $\delta_{3p} = 0{,}48$ (1 u. a. = 27,21 eV).

Distribution des centres	Intégrales atomiques	$\psi = \zeta_1$, $\chi = \zeta_2$	$\psi = 2p$, $\chi = 3p$
(aa | aa)	$(\psi\psi \mid \psi\psi)$	16,327 3	16,933 8
	$(\psi\psi \mid \psi\chi)$	— 2,159 6	2,007 6
	$(\psi\psi \mid \chi\chi)$	4,689 2	4,425 2
	$(\psi\chi \mid \psi\chi)$	0,425 9	0,302 1
	$(\psi\chi \mid \chi\chi)$	— 0,142 3	0,807 6
	$(\chi\chi \mid \chi\chi)$	3,631 6	3,657 3
(aa | ab)	$(\psi\psi \mid \psi\psi)$	3,699 7	3,574 9
	$(\psi\psi \mid \psi\chi)$	1,185 7	1,826 1
	$(\psi\psi \mid \chi\psi)$	0,692 0	1,329 4
	$(\psi\psi \mid \chi\chi)$	3,529 9	4,038 9
	$(\psi\chi \mid \psi\psi)$	— 0,385 6	0,490 7
	$(\psi\chi \mid \psi\chi)$	— 0,064 7	0,270 2
	$(\psi\chi \mid \chi\psi)$	0,017 5	0,218 4
	$(\psi\chi \mid \chi\chi)$	— 0,021 3	0,736 7
	$(\chi\chi \mid \psi\psi)$	1,344 2	1,209 0
	$(\chi\chi \mid \psi\chi)$	0,682 5	0,716 0
	$(\chi\chi \mid \chi\psi)$	0,635 2	0,679 3
	$(\chi\chi \mid \chi\chi)$	3,131 6	3,363 5
(aa | bb)	$(\psi\psi \mid \psi\psi)$	9,054 0	9,231 1
	$(\psi\psi \mid \psi\chi)$	— 0,702 6	1,434 3
	$(\psi\psi \mid \chi\chi)$	4,153 8	4,153 4
	$(\psi\chi \mid \psi\chi)$	0,104 5	0,237 3
	$(\psi\chi \mid \chi\chi)$	— 0,066 3	0,756 8
	$(\chi\chi \mid \chi\chi)$	3,470 7	3,504 8
(ab | ab)	$(\psi\psi \mid \psi\psi)$	1,165 9	1,064 4
	$(\psi\psi \mid \psi\chi)$	0,280 0	0,451 8
	$(\psi\psi \mid \chi\chi)$	1,088 9	1,139 9
	$(\psi\chi \mid \psi\chi)$	0,161 3	0,242 8
	$(\psi\chi \mid \chi\psi)$	0,117 7	0,200 7
	$(\psi\chi \mid \chi\chi)$	0,576 5	0,657 3
	$(\chi\chi \mid \chi\chi)$	2,789 2	3,160 5
(b : aa) (6)	$(U^+ : \psi\psi)$	— 11,021 6	— 11,135 8
	$(U^+ : \psi\chi)$	+ 0,933 0	— 1,731 4
	$(U^+ : \chi\chi)$	— 4,268 8	— 4,279 6
(a : ab) (6)	$(U^+ : \psi\psi)$	— 6,894 1	— 6,710 1
	$(U^+ : \chi\chi)$	— 3,479 4	— 4,169 4
	$(U^+ : \psi\chi)$	— 1,560 9	— 3,048 1
	$(U^+ : \chi\psi)$	— 0,112 4	— 1,623 6
(a | a)	$(\psi \mid \chi)$	0,000 0	0,181 4
(a | b)	$(\psi \mid \chi)$	0,169 3	0,161 0
	$(\psi \mid \psi)$	0,303 6	0,277 4
	$(\chi \mid \chi)$	0,887 1	0,932 6

(6) La forme explicite de U^+ est donnée par l'équation (51).

5. **Le calcul des orbitales atomiques ζ.** — Cela étant donné, le calcul des éléments de matrice de l'opérateur h donne (7)

$$(52)\qquad \begin{aligned} h_{2p,2p} &= -11{,}498\,0\ \text{eV} = w_{2p}\,, \qquad h_{2p,3p} = h_{3p,2p} = -2{,}916\,2\ \text{eV}\,,\\ h_{3p,3p} &= -3{,}106\,7\ \text{eV} = w_{3p}\,, \qquad S = 0{,}181\,4\,. \end{aligned}$$

Par résolution de l'équation séculaire (49) et du système (47), on obtient deux combinaisons linéaires [équation (46)] qui satisfont à l'équation (45) :

$$(53)\qquad \begin{aligned} \zeta_1 &= 0{,}978\,6\,(2p) + 0{,}094\,3\,(3p)\,, \qquad w_1 = -11{,}576\,7\ \text{eV},\\ \zeta_2 &= -0{,}276\,4\,(2p) + 1{,}012\,5\,(3p)\,, \qquad w_2 = -2{,}431\,0\ \text{eV}\,. \end{aligned}$$

Les orbitales moléculaires (37) seront maintenant calculées avec ζ_1 et ζ_2 au lieu de $2p$ et $3p$. Donc, dans les formules (37) ψ représente désormais l'orbitale ζ_1 et χ représente ζ_2.

Les intégrales atomiques et les intégrales moléculaires sont données dans les tableaux VII et VIII.

TABLEAU VIII. — *Intégrales moléculaires portant sur les orbitales* θ_i *[équation (39)] développées dans la base de* ζ_1 *et* ζ_2 *[équation (53)]*

Intégrale $(\theta_i\,\theta_j\|\theta_k\,\theta_l)$	Valeur de l'intégrale (eV)	Intégrale $(\theta_i\,\theta_j\|\theta_k\,\theta_l)$	Valeur de l'intégrale (eV)
(11|11)	12,507 5	(12|34)	0,466 0
(22|22)	13,315 8	(13|22)	— 1,734 8
(33|33)	3,568 2	(13|24)	0,177 6
(44|44)	4,492 5	(13|44)	— 0,072 8
(11|22)	12,695 1	(13|33)	— 0,140 6
(11|33)	4,482 3	(14|23)	0,906 5
(11|44)	3,766 4	(14|34)	0,071 3
(22|33)	4,475 8	(23|34)	— 0,033 3
(22|44)	3,791 7	(24|22)	— 0,861 9
(33|44)	3,160 2	(24|33)	— 0,074 8
(12|12)	4,006 0	(24|44)	— 0,018 1
(13|13)	0,358 4		
(14|14)	0,057 3		
(23|23)	0,220 8		
Intégrale $(\theta_i\,\theta_j\|\theta_k\,\theta_l)$	**Valeur de l'intégrale (eV)**	**$\langle\,\theta_i\,H^c\theta_j\,\rangle$ (8)**	**Valeur de l'intégrale (eV)**
(24|24)	0,096 0	$\mathcal{C}^c_{11}$	— 25,319 6
(34|34)	0,577 5	$\mathcal{C}^c_{22}$	— 17,503 8
(11|13)	— 1,652 4	$\mathcal{C}^c_{33}$	— 6,760,7
(11 24)	— 0,800 0	$\mathcal{C}^c_{44}$	— 4,840 8
(12|14)	— 0,198 3	$\mathcal{C}^c_{13}$	+ 2,050 9
(12|23)	— 0,878 6	$\mathcal{C}^c_{24}$	— 0,037 9

(7) Les intégrales atomiques portant sur les orbitales $2p$ et $3p$ de Slater ont été calculées suivant un programme composé par Nesbet sur la machine IBM704. Nous remercions Mr C. Moser de nous avoir fourni ces intégrales.

(8) L'utilisation de la base des orbitales ζ_1 et ζ_2 à la place de $2p$ et $3p$ a réduit la différence entre $\mathcal{C}^c_{13}$ et $\mathcal{C}^c_{31}$ de 1,1 à 0,06 eV et la différence entre $\mathcal{C}^c_{24}$ et $\mathcal{C}^c_{42}$ d'environ 5,8 à 0,36 eV. Les valeurs données dans ce tableau sont les valeurs moyennes.

6. **Résultats du calcul.** — Dans le schéma de la figure 6, les orbitales orthonormales θ_i sont classées par ordre d'énergie croissante avec (9)

$$
\begin{aligned}
\theta_1 &= 0{,}606\,0\,(2p_a + 2p_b) + 0{,}058\,4\,(3p_a + 3p_b)\,,\\
\theta_2 &= 0{,}829\,2\,(2p_a - 2p_b) + 0{,}079\,9\,(3p_a - 3p_b)\,,\\
\theta_3 &= -\,0{,}208\,9\,(2p_a + 2p_b) + 0{,}517\,9\,(3p_a + 3p_b)\,,\\
\theta_4 &= -\,0{,}101\,5\,(2p_a - 2p_b) + 2{,}734\,5\,(3p_a - 3p_b)\,.
\end{aligned}
\tag{54}
$$

L'énergie $\mathcal{E}_i$ de l'orbitale θ_i est calculée suivant la formule

$$\mathcal{E}_i = \int \theta_i\,(H^c + 2\,J_1 - K_1)\theta_i\,d\tau\,. \tag{55}$$

On remarque que les orbitales θ_3 (liante) et θ_4 (antiliante), dans lesquelles l'orbitale $3p$ est prédominante, sont plus stables que l'orbitale antiliante θ_2 constituée principalement de l'orbitale atomique $2p$.

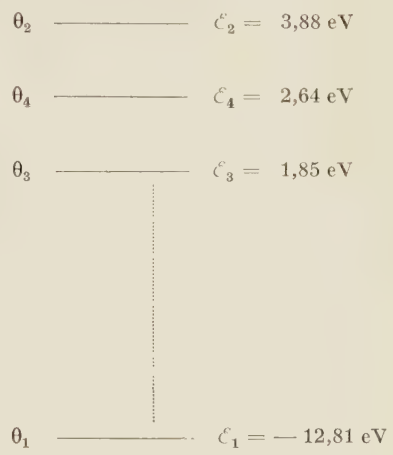


Fig. 6.

1. L'ion positif. — L'hamiltonien de l'ion positif de l'éthylène est le suivant :

$$H^+ = H^c(1)\,. \tag{56}$$

L'ensemble des configurations constituant la base pour représenter la fonction d'onde à l'état fondamental de cet ion est la suivante :

$$\Phi_1^+ = \theta_1 \qquad \text{et} \qquad \Phi_2^+ = \theta_3\,. \tag{57}$$

Le calcul d'interaction de configurations dans cette base conduit au résultat suivant :

$$\Psi_f^+ = 0{,}994\,1\,\Phi_1^+ - 0{,}108\,5\,\Phi_2^+, \qquad E_f^+ = -\,25{,}54\ \text{eV}\,. \tag{58}$$

L'énergie de la configuration Φ_1^+ est $\mathcal{E}_1^c = -\,25{,}32$ eV, donc la variation ΔE^+ de l'énergie de l'état fondamental de l'ion positif est égale à

$$\Delta E^+ = -\,0{,}22\ \text{eV}\,. \tag{59}$$

Il faut remarquer que cette variation d'énergie ΔE^+ ne représente pas, bien entendu, une énergie de corrélation ; elle serait nulle si les orbitales θ_1 et θ_3 étaient les orbitales autocohérentes de l'ion positif. Le calcul i. c. dans ce cas est équivalent à un calcul de variation sur l'orbitale θ_1 qui stabilise l'énergie de cet ion.

Remarque. — Si l'on utilise une base de $2p$ seulement, l'énergie de l'état fondamental sera égale à $E^{+\prime} = -\,25{,}47$ eV, ce qui montre que l'introduction de l'orbitale $3p$ dans la base des orbitales atomiques ne modifie pratiquement pas l'énergie de l'ion positif ; l'orbitale $2p$ est suffisante pour la description de l'ion positif, pourvu que l'on choisisse convenablement l'exposant δ de cette orbitale.

2. La molécule neutre. — L'hamiltonien correspondant à la molécule neutre d'éthylène est le suivant :

(9) Les coefficients plus grands que l'unité sont dus à la non-orthogonalité des orbitales $2p$ et $3p$.

$$H^0 = H^c(1) + H^c(2) + \frac{1}{r_{12}}. \tag{60}$$

Les fonctions qui forment la base pour l'état fondamental Ψ_f^0 de cette molécule sont :

$$\begin{aligned} &\Phi_1^0 = |\,\theta_1\,\bar{\theta}_1\,|, \quad \Phi_2^0 = |\,\theta_2\,\bar{\theta}_2\,|, \quad \Phi_3^0 = |\,\theta_3\,\bar{\theta}_3\,|, \quad \Phi_4^0 = |\,\theta_4\,\bar{\theta}_4\,|, \\ &\Phi_5^0 = (|\,\theta_1\,\bar{\theta}_3\,| - |\,\bar{\theta}_1\,\theta_3\,|)/\sqrt{2}, \quad \Phi_6^0 = (|\,\theta_2\,\bar{\theta}_4\,| - |\,\bar{\theta}_2\,\theta_4\,|)/\sqrt{2}. \end{aligned} \tag{61}$$

Le calcul i. c. développé dans cette base donne

$$\begin{aligned} \Psi_f^0 = &- 0{,}971\,2\,\Phi_1^0 + 0{,}228\,1\,\Phi_2^0 + 0{,}003\,8\,\Phi_3^0 + 0{,}000\,7\,\Phi_4^0 + \\ &+ 0{,}069\,1\,\Phi_5^0 - 0{,}001\,0\,\Phi_6^0, \qquad E_f^0 = -39{,}1 \text{ eV}. \end{aligned} \tag{62}$$

L'énergie de la configuration la plus stable Φ_1^0 est égale à

$$E_1^0 = \int \Phi_1^0\, H^0 \Phi_1^0\, d\upsilon = -38{,}1 \text{ eV};$$

donc la variation de l'énergie de l'état fondamental obtenue par i. c. est égale à

$$\Delta E^0 = -1{,}0 \text{ eV}. \tag{63}$$

Remarque. — Si l'on utilise une base de $2p$ seulement, on trouve que l'énergie de la configuration la plus stable est égale à — 37,9 eV et le calcul de l'interaction de configurations dans ce cas abaisse l'énergie de l'état fondamental de 1,0 eV également ([10]). On en conclut donc que l'orbitale atomique $2p$ est aussi pratiquement suffisante pour décrire l'état fondamental de la molécule neutre.

3. L'ion négatif. — L'hamiltonien de l'ion négatif est

$$H^- = H^c(1) + H^c(2) + H^c(3) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}. \tag{64}$$

Les configurations antisymétriques par rapport au plan perpendiculaire à l'axe principal de la molécule sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{aligned} &\Phi_1^- = |\,\theta_1\,\bar{\theta}_1\,\theta_2\,|, \Phi_2^- = |\,\theta_1\,\bar{\theta}_1\,\theta_4\,|, \Phi_3^- = |\,\theta_1\,\theta_2\,\bar{\theta}_3\,|, \Phi_4^- = |\,\theta_1\,\bar{\theta}_2\,\theta_3\,|, \\ &\Phi_5^- = |\,\bar{\theta}_1\,\theta_2\,\theta_3\,|, \Phi_6^- = |\,\theta_1\,\bar{\theta}_3\,\theta_4\,|, \Phi_7^- = |\,\theta_1\,\theta_3\,\bar{\theta}_4\,|, \Phi_8^- = |\,\bar{\theta}_1\,\theta_3\,\theta_4\,|, \\ &\Phi_9^- = |\,\theta_2\,\theta_3\,\bar{\theta}_3\,|, \Phi_{10}^- = |\,\theta_2\,\theta_4\,\bar{\theta}_4\,|, \Phi_{11}^- = |\,\theta_2\,\bar{\theta}_2\,\theta_4\,|, \Phi_{12}^- = |\,\theta_3\,\bar{\theta}_3\,\theta_4\,|. \end{aligned} \right. \tag{65}$$

La configuration antisymétrique la plus stable est Φ_2^- ; son énergie est égale à $E_2^- = \int \Phi_2^-\, H^- \Phi_2^-\, d\upsilon = -35{,}50$ eV. Quant à la configuration Φ_1^-, elle correspond à l'énergie $E_1^- = \int \Phi_1^-\, H^- \Phi_1^-\, d\upsilon = 34{,}25$ eV ; donc elle est 1,25 eV moins stable que Φ_2^-.

La fonction d'onde $\Psi_f^{-\,a.s.}$ de l'état fondamental calculée par l'interaction de configurations sur la base des configurations antisymétriques précédentes, est la suivante :

$$\begin{aligned} \Psi_f^{-\,a.s.} = &- 0{,}480\,5\,\Phi_1^- - 0{,}847\,4\,\Phi_2^- + 0{,}082\,5\,\Phi_3^- - 0{,}032\,7\,\Phi_4^- - \\ &- 0{,}049\,8\,\Phi_5^- + 0{,}038\,8\,\Phi_6^- - 0{,}006\,3\,\Phi_7^- - 0{,}032\,5\,\Phi_8^- + \\ &+ 0{,}016\,1\,\Phi_9^- + 0{,}001\,9\,\Phi_{10}^- + 0{,}194\,0\,\Phi_{11}^- + 0{,}005\,2\,\Phi_{12}^- \end{aligned} \tag{66}$$

L'énergie correspondant à cet état est

([10]) Si l'on néglige les intégrales d'échange introduites par l'opérateur K_j dans l'expression de U^+ [équation (51)], cet abaissement sera égal à 1,3 eV (à comparer à 1,27 eV de Parr & Crawford [43]).

(67) $$E_f^{-a.s.} = -37{,}24 \text{ eV}.$$

La variation de l'énergie $\Delta E^{-a.s.}$ obtenue par rapport à E_2^- est égale à

(68) $$\Delta E^{-a.s.} = -1{,}74 \text{ eV}.$$

On remarque que la configuration Φ_2^- a un poids prédominant dans la composition de l'état $\Psi_f^{-a.s.}$, ce qui montre que l'introduction de l'orbitale $3p_\pi$ dans la base des orbitales atomiques change radicalement les résultats du calcul pour l'ion négatif, par rapport à ce que l'on obtient avec la base de $2p_\pi$.

Nous avons aussi fait un calcul d'interaction de configurations sur la base des configurations symétriques suivantes :

(69)
$$\begin{aligned}
&\Phi_1^s = |\,\theta_1\,\theta_1\,\theta_3\,|\,,\ \Phi_2^s = |\,\theta_1\,\theta_3\,\bar{\theta}_3\,|\,,\ \Phi_3^s = |\,\theta_2\,\bar{\theta}_2\,\theta_3\,|\,,\ \Phi_4^s = |\,\theta_3\,\theta_4\,\bar{\theta}_4\,|\,,\\
&\Phi_5^s = |\,\theta_1\,\theta_2\,\bar{\theta}_4\,|\,,\ \Phi_6^s = |\,\bar{\theta}_1\,\theta_2\,\theta_4\,|\,,\ \Phi_7^s = |\,\theta_1\,\bar{\theta}_2\,\theta_4\,|\,,\ \Phi_8^s = |\,\theta_2\,\theta_3\,\bar{\theta}_4\,|\,,\\
&\Phi_9^s = |\,\bar{\theta}_2\,\theta_3\,\theta_4\,|\,,\ \Phi_{10}^s = |\,\theta_2\,\bar{\theta}_3\,\theta_4\,|\,,\ \Phi_{11}^s = |\,\theta_1\,\theta_2\,\bar{\theta}_2\,|\,,\ \Phi_{12}^s = |\,\theta_1\,\theta_4\,\bar{\theta}_4\,|\,.
\end{aligned}$$

Tous calculs faits, on trouve que la fonction d'onde Ψ_f^{-s} de l'état le plus stable correspond à la combinaison suivante :

(70)
$$\begin{aligned}
\Psi_f^{-s} = &-0{,}969\,6\,\Phi_1^s - 0{,}043\,5\,\Phi_2^s + 0{,}224\,5\,\Phi_3^s + 0{,}001\,5\,\Phi_4^s +\\
&+ 0{,}000\,4\,\Phi_5^s - 0{,}019\,8\,\Phi_6^s + 0{,}019\,4\,\Phi_7^s + 0{,}000\,6\,\Phi_8^s -\\
&- 0{,}000\,2\,\Phi_9^s - 0{,}000\,3\,\Phi_{10}^s + 0{,}082\,0\,\Phi_{11}^s - 0{,}005\,3\,\Phi_{12}^s.
\end{aligned}$$

L'énergie correspondant à cette fonction est égale à

(71) $$E_f^{-s} = -37{,}32 \text{ eV}.$$

La configuration symétrique la plus stable est Φ_1^s dont l'énergie est égale à $E_1^{-s} = \int \Phi_1^s\, H^- \Phi_1^s\, dv = -36{,}29$ eV. Donc, la variation de l'énergie ΔE^{-s} par rapport à la configuration Φ_1^s apportée par le calcul i. c. est donnée par

(72) $$\Delta E^{-s} = -1{,}03 \text{ eV}.$$

Il est intéressant de remarquer que les deux états, symétrique et antisymétrique, Ψ_f^{-s} et $\Psi_f^{-a.s.}$ sont pratiquement dégénérés (à 0,08 eV près). Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau IX.

Tableau IX

$-\Delta E$ (eV)				
Base	Ion positif	Molécule	Ion négatif	
			conf. sym.	conf. antisym.
$2p$	0	1,0	0	0
$2p + 3p$	0,2	1,0	1,0	1,7

7. **Conclusions.** — Nous avons montré, par ce calcul, que l'énergie de corrélation de l'ion négatif est plus grande que celle de l'ion positif. Cette différence doit être dans l'intervalle 0,8-1,5 eV. Cela explique les résultats que nous avons obtenus dans le calcul des électroaffinités avec un paramètre empirique ajusté pour calculer les potentiels d'ionisation.

Nous remarquons, d'autre part, que l'électroaffinité de l'éthylène obtenue dans ce calcul non empirique est égale à

$$A = E_f^0 - E_f^- = -1{,}8 \text{ eV} . \tag{73}$$

On peut arriver à peu près au même résultat à partir des orbitales autocohérentes de la molécule, en utilisant le théorème de Koopman ; les orbitales de symétrie θ_i [équation (54)] ne sont pas autocohérentes, mais on peut les utiliser comme base pour calculer les orbitales autocohérentes γ_i de la molécule. Partant des conditions d'autocohérence, dans ce cas

$$\mathcal{E}_{13} = \int \gamma_1 \, H^{a.c.} \gamma_3 \, dv = 0 , \tag{74}$$

où $H^{a.c.}$ est l'opérateur monoélectronique du champ autocohérent et, en utilisant la méthode de Lefebvre [28], on trouve (le calcul converge en deux itérations)

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 0{,}999\,4\,\theta_1 - 0{,}035\,8\,\theta_3 , \qquad \mathcal{E}_1 = -12{,}72 \text{ eV} , \\ \gamma_3 &= 0{,}999\,4\,\theta_3 + 0{,}035\,8\,\theta_1 , \qquad \mathcal{E}_3 = +\ 1{,}87 \text{ eV} . \end{aligned} \tag{75}$$

Quant aux orbitales antiliantes γ_2 et γ_3, elles sont, dans ce cas particulier, solutions de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H^{a.c.} \gamma = \mathcal{E} \gamma , \qquad \text{où} \qquad \gamma = a\,\theta_2 + b\,\theta_4 \tag{76}$$

(parce que $H^{a.c.}$ ne dépend seulement que de γ_1).

La solution de cette équation donne

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= 0{,}847\,6\,\theta_2 - 0{,}530\,6\,\theta_4 , \qquad \mathcal{E}_2 = +4{,}95 \text{ eV}, \\ \gamma_4 &= 0{,}847\,6\,\theta_4 + 0{,}530\,6\,\theta_2 , \qquad \mathcal{E}_4 = +1{,}74 \text{ eV} . \end{aligned} \tag{77}$$

On remarque que les deux niveaux $\mathcal{E}_3$ et $\mathcal{E}_4$ sont quasi dégénérés. Le schéma de la figure 7 représente les niveaux autocohérents de la molécule d'éthylène.

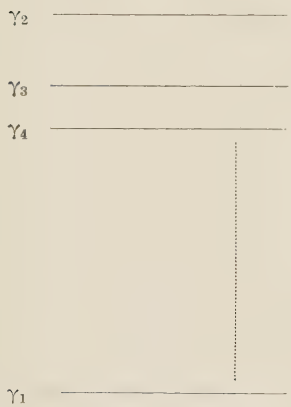


Fig. 7.

Si l'on admet que l'ion négatif correspond à la configuration antisymétrique $|\gamma_1 \bar{\gamma}_1 \gamma_4|$, le théorème de Koopman donne $A = -1{,}7$ eV. Cette valeur est du même ordre que la valeur calculée à partir de la différence entre les énergies de la molécule et de l'ion négatif [équation (73)].

Ce résultat montre que les orbitales de la molécule neutre sont presque équivalentes à celles de l'ion négatif. La formation de l'ion négatif ne perturbe pas beaucoup les orbitales du système π de la molécule.

A partir de ces résultats, on peut peut-être interpréter la correction d'effet de charge comme équivalente, du point de vue énergétique, à l'introduction d'une orbitale atomique de la couche $n = 3$ dans la base utilisée pour représenter le système délocalisé de l'ion négatif. Il en résulte aussi que la correction du cœur n'est pas nécessaire pour cet ion. En effet, l'électroaffinité de l'éthylène calculée par Hoyland & Goodman [34], compte tenu d'une correction σ, est égale à $-1{,}69$ eV. Elle est du même ordre que la valeur non empirique calculée sans modifier le cœur.

Compte tenu des équations (54), les orbitales autocohérentes γ_i peuvent être explicitées de la façon suivante :

$$
\begin{aligned}
\gamma_1 &= 0{,}613\,1\,(2p_a + 2p_b) + 0{,}039\,8\,(3p_a + 3p_b)\,,\\
\gamma_2 &= 0{,}756\,7\,(2p_a - 2p_b) - 1{,}383\,3\,(3p_a - 3p_b)\,,\\
\gamma_3 &= -0{,}187\,1\,(2p_a + 2p_b) + 0{,}519\,6\,(3p_a + 3p_b)\,,\\
\gamma_4 &= 0{,}354\,0\,(2p_a - 2p_b) + 2{,}360\,2\,(3p_a - 3p_b)\,.
\end{aligned}
\tag{78}
$$

Le tableau X contient les pourcentages des coefficients des fonctions $2p$ et $3p$ dans les orbitales γ_i.

Tableau X

γ_i	$c(2p)$	$c(3p)$
γ_1	93,5 %	6,5 %
γ_2	54,7	45,3
γ_3	36,1	63,9
γ_4	15,0	85,0

On constate que l'orbitale γ_1 est constituée principalement de $2p$. C'est pour cette raison que les énergies de l'état fondamental de la molécule et de l'ion positif ont été à peine modifiées par l'extension de la base des orbitales atomiques. La proportion de la fonction $3p$ dans les orbitales γ_2 et γ_3 est, au contraire, importante. Quant à l'orbitale antiliante γ_4, elle est principalement à base de $3p$. Le calcul du potentiel d'ionisation de l'éthylène par l'application du théorème de Koopman donne, dans ce cas, $I_{\text{Koop}} = -\epsilon(\gamma_1) = 12{,}7$ eV, la valeur expérimentale étant $I_{\text{exp}} = 10{,}6$ eV. Le calcul d'interaction de configurations aboutit à la valeur

$$I = E_f^+ - E_f^0 = 13{,}6 \text{ eV}.$$

Nous concluons donc, de tout ce qui précède, que l'introduction de la fonction $3p$ dans le calcul n'améliore pas le potentiel d'ionisation. La correction d'effet de charge dans ce cas n'a pas la même signification que dans le cas de l'ion négatif ; l'arrachement d'un électron de la molécule perturbe considérablement le système des orbitales délocalisées et probablement, au moins dans le cas des petites molécules, le système des orbitales localisées. En calculant la fonction d'onde de l'ion positif, il faut donc tenir compte de cette perturbation. La base des orbitales $2p$ suffira pour représenter cette fonction, à condition que les exposants δ de ces orbitales soient choisis tels qu'ils minimisent l'énergie totale de l'ion.

IV. **Les meilleures électroaffinités des hydrocarbures conjugués**

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les énergies de corrélation des ions négatifs sont plus grandes que celles des ions positifs correspondants. Etant donné que la méthode du champ autocohérent ne permet pas d'introduire cette différence d'énergie de corrélation, il doit être possible, malgré tout, d'en tenir compte en ajustant le paramètre empirique b de la correction d'effet de charge [équation (22)].

Pour calculer les électroaffinités on peut donc suivre une des deux méthodes suivantes :

a) on peut ajuster la valeur de b sur l'électroaffinité mesurée d'un hydrocarbure donné et adopter ensuite la valeur ainsi trouvée pour calculer les électroaffinités des autres composés ;

b) si l'on admet que la relation $I + A = C$ (constante) est assez bien vérifiée par les mesures expérimentales, on peut calculer les électroaffinités A à partir des potentiels d'ionisation I :

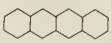
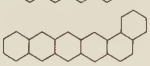
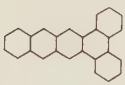
(79) $$A = C - I\,.$$

Du point de vue des résultats, ces deux méthodes doivent être équivalentes. En effet, le calcul effectif montre que la propriété $I + A = C$ reste pratiquement valable, même lorsque l'on calcule les électroaffinités avec une valeur de b différente de celle utilisée en vue du calcul des potentiels d'ionisation. Par exemple, si l'on ajuste la valeur de b sur l'électroaffinité théorique de l'éthylène calculée avec une base de $2p$ et $3p$ (chap. III), $A = -1{,}8$ eV, on trouve $b = 1{,}14$. L'utilisation de cette valeur dans le calcul des électroaffinités du naphtalène et du 1-2 benzanaphtacène (deux molécules différentes de taille et de géométrie) donne les résultats du tableau XI. On voit sur cet exemple que la somme $I + A$ reste bien constante indépendamment de la valeur choisie de b (comparer au tableau VI).

Tableau XI

Composé	A_{cal}	$(I + A)_{cal}$
	0,4 eV	8,9
	1,8	8,8

Tableau XII

Composé	$A = 8{,}20 - I_{cal}$
	— 0,30 eV
	0,55
	1,16
	1,58
	0,10
	1,21
	1,61
	0,27
	0,74
	1,26
	0,42
	0,75

Comme nous avons déjà calculé des potentiels d'ionisation en bon accord avec l'expérience (tableau VI), le procédé le plus simple et le plus rapide pour calculer les électroaffinités est d'utiliser la relation (79). La qualité des résultats ne dépend que de la valeur attribuée à la constante C.

Le tableau XI suggère pour C une valeur de l'ordre de 8,9 eV et le tableau VI montre que la valeur expérimentale varie entre 8,0 et 8,8 eV.

La valeur calculée, 8,9 du tableau XI, n'est probablement pas la meilleure valeur de la constante C, parce qu'elle est calculée à partir de l'électroaffinité théorique de l'éthylène en appliquant la méthode d'effet de charge (chap. II). Etant donné que la molécule d'éthylène est relativement très petite, la variation de densité de charge provoquée par la formation de l'ion est assez grande ($\Delta q = 0{,}5$) et, par conséquent, les corrections d'effet de charge du second ordre peuvent devenir importantes. Par exemple le β^c de l'ion ne serait plus égal à celui de la molécule. La correction du w_{2p} exigerait l'introduction dans l'équation (22) d'un terme en $(\Delta q)^2$ et, finalement, les intégrales bicentriques devraient être

corrigées. La méthode pour introduire l'effet de charge dans le calcul des énergies des ions, comme elle est proposée dans le chapitre II, est certainement mieux adaptée au calcul des ions volumineux, comme ceux qui nous intéressent directement ([11]).

Si l'on adopte les quelques électroaffinités mesurées par Becker & *al.* et les potentiels d'ionisation que nous avons calculés, on trouve que la constante C de l'équation (79) doit être de l'ordre de

$$I + A = C = 8{,}20 \text{ eV} . \tag{80}$$

Nous avons, en effet, considéré cette valeur comme la meilleure valeur expérimentale et nous l'avons utilisée pour déduire les électroaffinités représentées par le tableau XII.

V. La relation entre le potentiel de demi-onde polarographique mesuré et l'électroaffinité calculée des hydrocarbures conjugués. Rôle de l'énergie de solvatation

1. Bergman a mesuré le potentiels $E_{1/2}$ de demi-onde polarographique d'environ 70 hydrocarbures [13]. Ces potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode à mercure, dans le 2-méthoxyéthanol (éther monométhylglycol). L'électrolyte indifférent était l'iodure de tétrabutylammonium But_4NI à une concentration de 0,1 M/l. Nous avons reproduit dans le tableau XIII quelques valeurs de $E_{1/2}$ ainsi mesurées.

Si l'on représente par un graphique les variations de $E_{1/2}$ en fonction des électroaffinités A telles que nous les avons calculées au chapitre précédent, on constate que les hydrocarbures se groupent en familles ; chacune d'entre elles correspond à un type particulier de géométrie : acène, phène, etc. (fig. 8). Ces familles d'hydrocarbures se rangent sur des droites presque parallèles (le triphénylène est anormal).

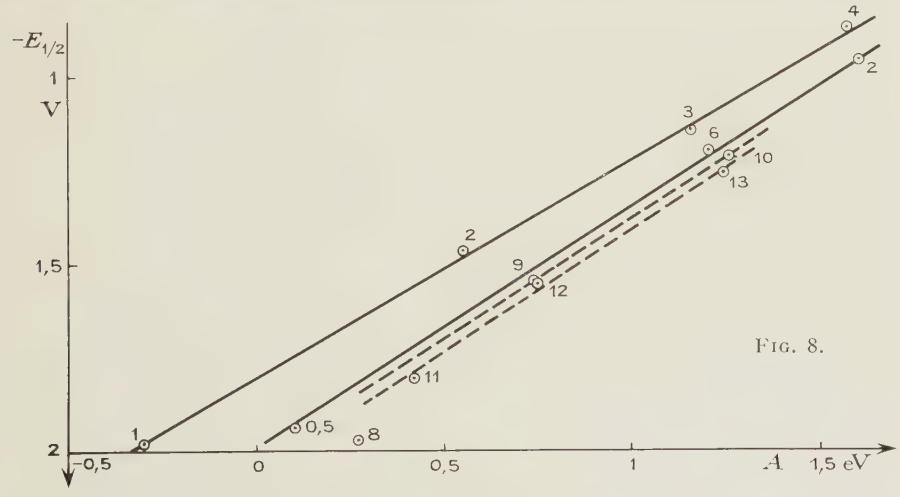


FIG. 8.

([11]) Cette remarque est également valable pour la méthode de Hoyland & Goodman [33,34].

Tableau XIII

Composé	Numéro sur les fig. 8 à 10	A (eV)	$-E_{1/2}$ (V)	$E_{1/2} - A$	$\sum_i Q_i^2$	$\sum_i \frac{Q_i^2}{2 r_i} + \sum_{i<j} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}$
Naphtalène	1	— 0,30	1,98	— 1,68	0,152 9	0,212 4
Anthracène	2	0,55	1,46	— 2,01	0,125 7	0,180 8
Tétracène	3	1,16	1,135	— 2,30	0,111 1	0,159 9
Pentacène	4	1,58	0,86	— 2,44	0,102 4	0,144 6
Phénanthrène	5	0,10	1,935	— 2,04	0,108 2	0,186 4
1,2-benzonaphtacène	6	1,21	1,19	— 2,40	0,101 3	0,149 1
1,2-benzopentacène	7	1,61	0,945	— 2,56	0,097 0	0,136 9
Triphénylène	8	0,27	1,97	— 2,24	0,090 7	0,170 3
1,2-3,4-dibenzanthracène	9	0,74	1,54	— 2,28	0,092 9	0,152 3
1,2-3,4-dibenzonaphtacène	10	1,26	1,205	— 2,47	0,097 7	0,142 2
Chrysène	11	0,42	1,805	— 2,23	0,105 8	0,165 1
1,2-5,6-dibenzanthracène	12	0,75	1,545	— 2,30	0,093 0	0,151 3
1,2-7,8-dibenzonaphtacène	13	1,25	1,25	— 2,50	0,093 2	0,139 8

L'examen simultané de l'équation ([12])

$$(10) \qquad E_{1/2} = A - \Delta E_{sol} - (w + w') + \\ + k\,T \left(\mathrm{Log}\, f + \mathrm{Log} \frac{\gamma_{éq}}{\gamma_{1/2}} - \frac{1}{2} \mathrm{Log} \frac{D_R}{D_{R-}} - \mathrm{Log}\, C \right)$$

que l'on peut écrire sous la forme condensée

$$(81) \qquad E_{1/2} = A - (\Delta E_{sol} + w') + V$$

et de la figure 8 montre que la quantité $-(\Delta E_{sol} + w') + V$ dans le cas considéré est une fonction linéaire de l'électroaffinité A de l'hydrocarbure, dont l'intersection avec l'axe des $E_{1/2}$ dépend de la géométrie.

Born a proposé la formule suivante pour estimer l'énergie de solvatation des ions monoatomiques :

$$E_{sol} = \frac{Q^2}{2\,r} \left(1 - \frac{1}{D} \right) ;$$

Q est la charge de l'ion, r son rayon et D la constante diélectrique du solvant. Cette formule a été étendue par divers auteurs à l'étude des ions polyatomiques en considérant que l'ion est formé d'un ensemble d'ions atomiques indépendants [7, 8]. La formule de Born ainsi modifiée prend la forme

([12]) Cette équation était dérivée dans le cas où l'électrode étalon est l'électrode à calomel. Pour qu'elle reste valable dans le cas d'une électrode à mercure, il suffit d'y ajouter une constante ε égale à la différence de potentiel entre ces électrodes.

$$(82) \qquad -E_{sol} = \sum_i \frac{Q_i^2}{2\,r_i}\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

où Q_i est la charge nette du centre atomique i et r_i le rayon du même centre. D'après cette formule, l'énergie de solvatation de l'ion négatif de l'hydrocarbure varierait comme la somme des carrés des charges nettes $\sum_i Q_i^2$. En admettant que l'énergie de solvatation de la molécule neutre est négligeable (charge nette nulle sur tous les centres), on peut considérer le terme ΔE_{sol} comme étant dû à l'énergie de solvatation de l'ion négatif. D'autre part, à partir de l'équation (81) on note que la quantité $E_{1/2} - A$ est une fonction du premier degré en ΔE_{sol}. Donc, si la formule (82) de Born est valable, $E_{1/2} - A$ doit être une fonction de $\sum_i Q_i^2$. Cette fonction sera linéaire si V et w' sont, soit indépendants de $\sum_i Q_i^2$, soit des fonctions linéaires de cette quantité.

Si l'on porte maintenant $E_{1/2} - A$ en fonction de $\sum_i Q_i^2$, où les charges Q_i sont calculées à partir des coefficients des orbitales autocohérentes, on trouve encore des droites représentant les différentes familles, selon la géométrie, des hydrocarbures (fig. 9). On remarquera que la pente de la droite peut être négative, ce qui n'est physiquement pas raisonnable.

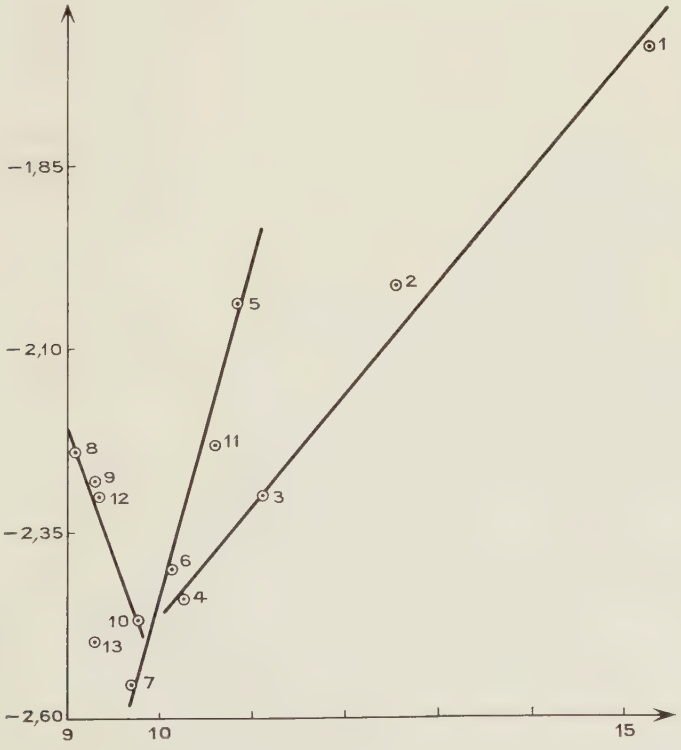


FIG. 9. — En abscisse, $\sum_i Q_i^2 \times 10^2\,(e^2)$; en ordonnée, $E_{1/2} - A$.

Pour obtenir une meilleure représentation de l'énergie de solvatation, Hoijtink & *al.* (voir [46]) ont suggéré d'introduire dans la formule de Born un terme représentant les interactions entre les charges atomiques de l'ion. Avec cette modification la formule prend la forme

$$(83) \qquad -E_{sol} = \left(\sum_i \frac{Q_i^2}{2\,r_i} + \sum_{i<j} \frac{Q_i\,Q_j}{r_{ij}}\right)\left(1 - \frac{1}{D}\right),$$

où r_{ij} est la distance entre les centres i et j. Cette formule a permis une représentation satisfaisante de l'énergie de solvatation dans l'étude des pK des bases aminées N aromatiques [46].

Si l'on étudie maintenant la variation de $E_{1/2} - A$ en fonction de

$$\sum_i \frac{Q_i^2}{2\,r_i} + \sum_{i<j} \frac{Q_i\,Q_j}{r_{ij}},$$

où le rayon r_i de l'atome i est augmenté de 0,85 Å si la charge Q_i est positive ou de 0,10 Å si la charge Q_i est négative, la séparation en familles des hydrocarbures disparaît et les droites se confondent en une seule (fig. 10).

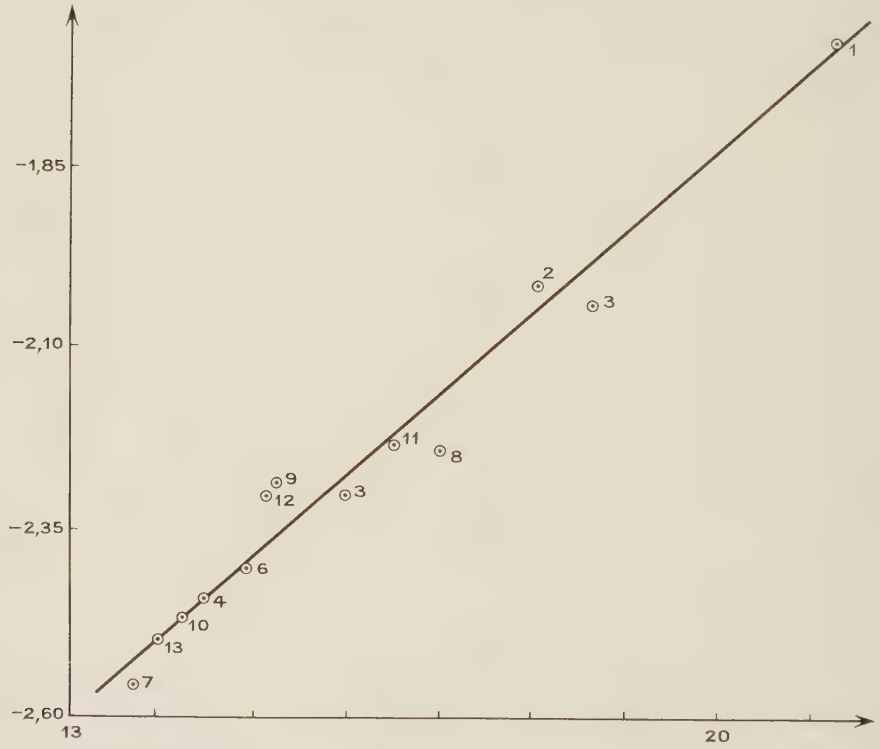


Fig. 10. — En abscisse, $10^2 \times \left(\sum_i \frac{Q_i^2}{2\,r_i} + \sum_{i<j} \frac{Q_i\,Q_j}{r_{ij}}\right)$; en ordonnée, $E_{1/2} - A$.

De ces résultats, il paraît raisonnable de considérer comme pratiquement constant l'ensemble des termes se trouvant entre parenthèses dans la formule (10)

ainsi que w, c'est-à-dire le terme V de l'équation (81). S'il en est ainsi, la quantité $E_{1/2} - A$ varie comme le terme $\Delta E'$:

$$(84) \qquad -(\Delta E_{sol} + w') = -\Delta E' .$$

On peut appeler $\Delta E'$ énergie de solvatation totale. Elle serait constituée, dans le cas le plus général, de deux contributions : ΔE_{sol} due au solvant pur et w' due aux autres effets possibles (formation de paires d'ions, adsorption, etc.).

L'étude précédente montre que les variations de l'énergie $\Delta E'$ en fonction de $\sum_i Q_i^2$ ne peuvent pas être représentées par une seule droite pour toutes les familles d'hydrocarbures. Donc, la formule de Born, telle qu'elle est dans l'équation (82), n'est pas suffisante pour exprimer $-\Delta E'$.

Par contre, l'énergie de solvatation totale varie comme $\sum_i \frac{Q_i^2}{2 r_i} + \sum_{i<j} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}$, ce qui permet d'écrire

$$(85) \qquad -\Delta E' = S \left(\sum_i \frac{Q_i^2}{2 r_i} + \sum_{i<j} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \right) ,$$

où S est un facteur dépendant de la nature du solvant et de la nature des ions qui se trouvent dans la solution.

2. **L'examen de la possibilité de la formation de paires d'ions.** — Il est probable que l'électrolyte indifférent contribue, dans certains types de solutions, à l'énergie de solvatation de l'ion négatif de l'hydrocarbure (ou carbanion). Cette contribution, si elle existe, pourrait être due à la formation de paires d'ions entre le cation de l'électrolyte indifférent et le carbanion [47]. Il se peut aussi que l'électrolyte indifférent affecte l'énergie de solvatation du carbanion en modifiant les propriétés physiques du solvant, par exemple la constante diélectrique, la polarisabilité, etc.

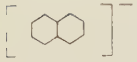
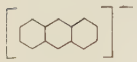
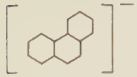
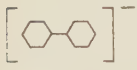
En général, la formation de paires d'ions est favorisée dans des solvants à faible constante diélectrique [48 à 50]. Les solvants le plus souvent utilisés dans la réduction polarographique des hydrocarbures sont le diméthylformamide, le 2-méthoxyéthanol, l'acétonitrile et le mélange dioxane-eau. La formation de paires d'ions est probable dans le mélange 96 % dioxane + 4 % eau ($\mathcal{D} \leqq 15$), mais elle est moins probable, par exemple, dans le diméthylformamide ($\mathcal{D} \simeq 36$). Cependant, les potentiels de demi-onde polarographique $E_{1/2}$ des hydrocarbures, mesurés dans ces solvants en présence d'iodure de tétrabutylammonium, sont pratiquement les mêmes [6, 15, 21]. Cela laisse supposer, d'après l'expression de $E_{1/2}$ [équations (10) et (81)], que l'énergie $-\Delta E'$ [équation (84)] reste sensiblement la même dans ces solvants.

Nous ajouterons que Pointeau [15] a fait une étude comparative des spectres des ions négatifs de quelques hydrocarbures (naphtalène, anthracène, phénanthrène et diphényle). Ces ions étaient préparés par deux voies différentes : une voie chimique dont le résultat est l'obtention d'une solution du sel alcalin de l'hydrocarbure dans le tétrahydrofurane ou le diméthoxane et une voie électrolytique dans laquelle l'ion négatif est obtenu par la réduction polarographique de l'hydrocarbure en présence de l'électrolyte indifférent But_4NI dans le diméthylformamide.

En comparant les spectres des ions obtenus par voie chimique aux spectres

correspondants des ions obtenus par la réduction polarographique, on constate (tableau XIV) qu'il y a un décalage des maximums d'absorption les plus intenses entre les deux spectres [15]. Ce décalage pourrait se traduire par la variation, en passant d'une solution à l'autre, de la différence entre les énergies de solvatation de l'ion à son état fondamental et à son état excité. Il est donc probable que le

Tableau XIV

	chimique	813	735	464		436	368	324				
	électrolytique	850	780	470	455	435	368					
	chimique	892	793	715		663		598		548		
	électrolytique	910		725	690	653	635	592	578	547	537	507
	chimique	1 070	940		650	445						
	électrolytique	1 160	980	730	650							
	chimique	638	616	403								
	électrolytique	645		405								

changement de solvant en même temps que la présence du cation Na^+ provoque une variation assez importante de l'énergie de solvatation. Il est aussi démontré que dans le tétrahydrofurane (un des deux solvants utilisés dans la méthode chimique) les sels alcalins du naphtalène et de l'anthracène sont sous forme de paires d'ions [51].

En résumé :

a) les $E_{1/2}$ des hydrocarbures mesurés dans différents solvants en présence d'iodure de tétrabutylammonium sont pratiquement les mêmes (à 5 % près) :

b) le changement de solvant et de cation provoque probablement une variation non négligeable de l'énergie de solvatation du carbanion à son état fondamental ;

c) la formation de paires d'ions, au moins dans quelques solvants, n'est pas tout à fait exclue.

Ces remarques nous ont conduit à considérer les questions suivantes.

1° Est-ce que l'électrolyte indifférent contribue à l'énergie de solvatation du carbanion ?

2° Dans quelle mesure cette contribution, si elle existe, sera-t-elle importante ?

L'insuffisance des données expérimentales rend difficile la réponse à ces questions d'une façon décisive. On pourrait, tout au moins, estimer l'importance que pourrait avoir la formation de paires d'ions, en calculant l'énergie d'interaction entre deux ions situés à une distance donnée.

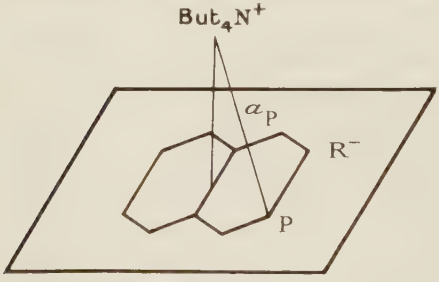


Fig. 11.

Pour faire ce calcul nous avons choisi un modèle dans lequel le cation But_4N^+ se trouve sur l'axe perpendiculaire au plan du carbanion R^- et passe par le centre de gravité des charges (fig. 11).

Pour simplifier le calcul, nous supposons que l'effet de But_4N^+ est équivalent à celui d'une charge positive ponctuelle placée sur le même axe.

L'énergie d'interaction E entre une charge ponctuelle q et l'ion négatif R^- est donnée par la formule

$$E = q\left(\sum_p \frac{Z_p}{a_p} - \sum_i \int \frac{\Phi_i^2(\mu)}{r_\mu}\, dv_\mu\right), \tag{86}$$

où Z_p est la charge (en unité e) du noyau p et a_p la distance de ce noyau à la charge q ; les Φ_i sont les orbitales moléculaires de l'ion négatif et r_μ est la distance de l'électron μ à la charge q.

Pour calculer E, il faut évaluer les intégrales $\int \frac{\Phi_i^2(\mu)}{r_\mu}\, dv_\mu$. Dans le cadre de la méthode semi-empirique que nous utilisons dans nos calculs, nous pouvons considérer les électrons du cœur de l'ion comme étant localisés sur les centres atomiques ; donc leurs actions sont équivalentes aux actions des charges ponctuelles localisées sur ces centres. Les orbitales Φ_i du système π sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques χ_p. Donc, en utilisant l'approximation du recouvrement différentiel nul, nous écrivons

$$\sum_i \int \frac{\Phi_i^2(\mu)}{r_\mu}\, dv_\mu = \sum_i \sum_p C_{ip}^2 \int \frac{\chi_p^2(\mu)}{r_\mu}\, dv_\mu$$

$$= \sum_p \left(\sum_i C_{ip}^2\right) \int \frac{\chi_p^2(\mu)}{r_\mu}\, dv_\mu = \sum_p q_p^\pi \int \frac{\chi_p^2(\mu)}{r_\mu}\, dv_\mu,$$

où q_p^π est la charge π totale du centre p.

L'intégrale $\int \frac{\chi_p^2(\mu)}{r_\mu}\, dv_\mu$ représente l'interaction de l'électron μ qui se trouve dans l'orbitale atomique χ_p avec l'unité de charge localisée sur q. En utilisant les orbitales de Slater, cette intégrale donne [51]

$$\int \frac{\chi_p^2(\mu)}{r_\mu}\, dv_\mu = \frac{1}{a_p} + \text{terme en } \frac{1}{a_p^3}.$$

Le deuxième terme est négligeable, ce qui donne

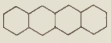
$$E = q \sum_p \left[\frac{(Z_p - n_p^\sigma)}{a_p} - \frac{q_p^\pi}{a_p}\right] \qquad \text{ou bien} \qquad E = \sum_p \frac{q}{a_p}(Z_p - n_p^\sigma - q_p^\pi),$$

où n_p^σ est le nombre des électrons du cœur localisés sur le centre p. Etant donné que le terme $Z_p - n_p^\sigma - q_p^\pi = Q_p$ représente la charge nette du centre p, l'énergie d'interaction E entre le cation et le carbanion prend la forme

$$E = \sum_p \frac{q\, Q_p}{a_p}. \tag{87}$$

A l'aide de cette formule simple, nous avons calculé les énergies d'interaction entre But_4N^+ et quelques ions négatifs appartenant aux différentes familles. Les charges Q_p sont calculées à par-

Tableau XV

Ion négatif	$-E$ (e^2/Å)	$-E$ (eV)
	+ 0,183 059	2,64
	0,175 670 4	2,53
	0,176 411 2	2,54
	0,168 962 8	2,43
	0,165 967 4	2,39

tir des coefficients atomiques des orbitales moléculaires autocohérentes de ces ions. La distance entre le centre de la charge positive du But_4N^+ et l'ion négatif R^- est prise égale à 5 Å. Le tableau XV résume les résultats obtenus.

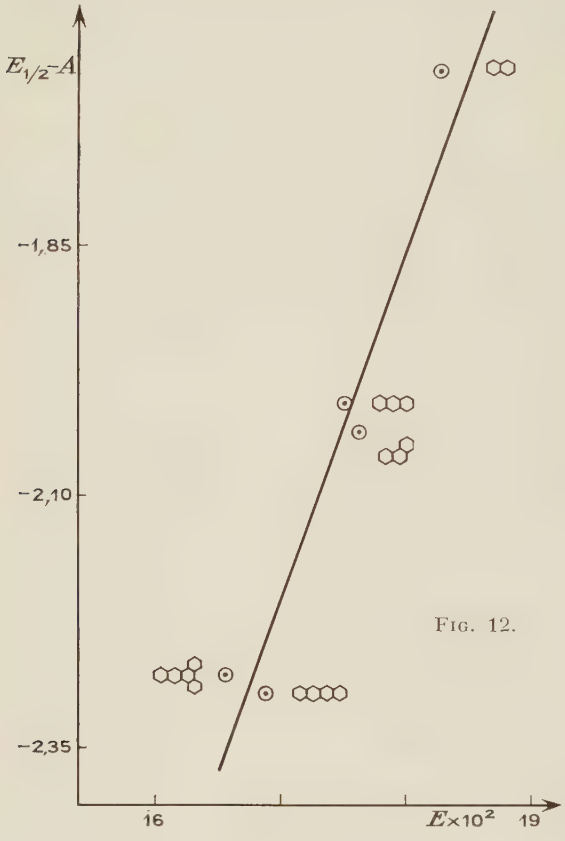


Fig. 12.

Ces résultats montrent que l'interaction entre l'électrolyte indifférent et les ions négatifs des hydrocarbures peut être importante dans les solutions où la formation de paires d'ions est possible.

En portant sur un graphique les valeurs de E en fonction de $E_{1/2} - A$ correspondant, on obtient une droite (fig. 12). On remarque d'ailleurs que l'énergie d'interaction E varie peu d'un ion négatif à un autre.

Ces résultats suggèrent les remarques suivantes.

a) L'énergie de solvatation $\Delta E'$ peut être considérée, en général, comme la somme de deux contributions, l'une due au solvant et l'autre due à l'électrolyte indifférent.

b) L'importance relative de ces deux contributions dépend de la nature du solvant et de celle des ions. Dans les solvants fortement polaires, l'effet du solvant sera, en général, plus important que celui de l'électrolyte. Dans les solvants à faible constante diélectrique l'effet de l'électrolyte devient important de sorte que la variation de l'énergie $\Delta E'$ avec la nature du solvant sera probablement assez faible, ce qui expliquerait l'invariance (pratique) des valeurs de $E_{1/2}$.

c) Dans tous les cas, l'énergie de solvatation totale $-\Delta E'$ varie comme l'indique l'équation (85).

Références

[1] A. Maccoll, *Nature*, t. **163**, 1949, p. 178.
[2] E. Hückel, *Zeits. Physik*, t. **70**, 1931, p. 204 et t. **76**, 1932, p. 628.
[3] L. E. Lyons, *Nature*, t. **166**, 1950, p. 193.
[4] N. Hush, *Austr. Jl sci. Res.* [A], t. **1**, 1948, p. 480.

[5] Mme A. Pullman, B. Pullman & G. Berthier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 591.
[6] *a*) G. J. Hoijtink & J. van Schooten, *Rec. Trav. chim.*, t. **71**, 1952, p. 1089 ;
b) G. J. Hoijtink, *Rec. Trav. chim.*, t. **74**, 1955, p. 1525.
[7] F. A. Matsen, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 602.
[8] R. M. Hedges & F. A. Matsen, *Jl chem. Physics*, t. **28**, 1958, p. 950.
[9] W. J. Moore, Physical chemistry, éd. Longmans, Green & C°, London, 1956.
[10] P. Delahay, New experimental methods in electrochemistry, éd. Interscience Publ., New York, 1954.
[11] H. A. Laitinen & S. Wawzonek, *Jl chem. Soc.*, t. **64**, 1942, p. 1765.
[12] S. Wawzonek & H. A. Laitinen, *Jl chem. Soc.*, t. **64**, 1942, p. 2365.
[13] I. Bergman, *Trans. Faraday Soc.*, t. **50**, 1954, p. 829.
[14] G. J. Hoijtink & *al.*, *Rec. Trav. chim.*, t. **73**, 1954, p. 355.
[15] R. Pointeau, *Ann. Chimie*, t. **7**, 1962, p. 669.
[16] G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2359.
[17] Koutecky, Communication personnelle.
[18] O. Chalvet & I. Jano, *C. r. Ac. Sc.*, t. **259**, 1964, p. 1867.
[19] F. H. Field & J. L. Franklin, Electron impact phenomena and the properties of gaseous ions, éd. Acad. Press Publ., New York, 1957.
[20] J. E. Lovelock, *Nature*, t. **189**, 1961, p. 729.
[21] W. E. Wentworth & R. S. Becker, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **84**, 1962, p. 4263.
[22] R. S. Becker & W. E. Wentworth, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **85**, 1963, p. 2210.
[23] N. S. Hush & J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, t. **51**, 1954, p. 600.
[24] R. Daudel, Structure électronique des molécules, éd. Gauthier-Villars, Paris, 1962.
[25] C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 69.
[26] T. Koopman, *Physics*, t. **1**, 1933, p. 104.
[27] R. Pariser & R. G. Parr, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 466 et 767.
[28] R. Lefebvre, Thèse, Paris, 1954.
[29] C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 179.
[30] G. Bessis & O. Chalvet, Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, Paris.
[31] P. G. Lykos & R. G. Parr, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 1166.
[32] D. R. Brown & M. L. Heffernan, *Austr. Jl Chem.*, t. **12**, 1959, p. 319 et t. **13**, 1960, p. 38.
[33] J. R. Hoyland & L. Goodman, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 12.
[34] J. R. Hoyland & L. Goodman, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 21.
[35] R. Daudel, *C. r. Ac. Sc.*, t. **235**, 1952, p. 1035.
[36] O. Chalvet, *Rec. Trav. chim.*, t. **75**, 1956, p. 385.
[37] M. Kotani, E. Ishiguro, H. Hijikata, T. Nakamura & A. Amemiya, *Jl phys. Soc. Japan*, t. **8**, 1953, p. 463.
[38] A. Julg, *Jl Chim. phys.*, t. **57**, 1960, p. 19.
[39] J. Hinze & H. Jaffé, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **84**, 1962, p. 540.
[40] McLachland, *Mol. Physics*, t. **4**, 1961, p. 49.
[41] E. Clementi, *Jl chem. Physics*, t. **38**, 1963, p. 2248 et t. **39**, 1963, p. 175.
[42] J. Jacobs, *Proc. phys. Soc.* [A], t. **68**, 1955, p. 72.
[43] R. G. Parr & B. L. Crawford, *Jl chem. Physics*, t. **16**, 1948, p. 526.
[44] M. Goeppert-Mayer & A. L. Sklar, *Jl chem. Physics*, t. **6**, 1938, p. 645.
[45] R. Daudel, R. Lefebvre & C. Moser, Quantum chemistry, methods and applications, éd. Interscience Publ., New York, 1959.
[46] F. Peradejordi, Thèse, *Cah. Phys.*, t. **17**, 1963, p. 393.
[47] I. M. Kolthoff & J. J. Lingane, Polarography, 2me éd. Interscience Publ., New York, 1952, t. **2**, p. 640.
[48] Garts & *al.*, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **85**, 1963, p. 2633.
[49] Jones & Weissman, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **84**, 1962, p. 4269.
[50] T. R. Griffiths & M. C. R. Symons, *Mol. Physics*, t. **3**, 1960, p. 90.
[51] Hush & Rowlands, *Mol. Physics*, t. **6**, 1963, p. 201.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

« L'effet de la liaison hydrogène sur le spectre infrarouge. »

Vu et approuvé:
Paris, le 9 Juin 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer:
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

LENDER	T	Biologie animale S. P. C. N. (Orsay).
MAGAT	T	Physicochimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Phisio. animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMÉE	T	Ecologie végétale (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M. P. C. (Orsay).
CHATELET	T	Chimie P. C. B.
JEAN	T	Phisio. nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique S. P. C. N.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
Mme COUTURE	T	Thermo. et méca. physique.
ELLEMBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay).
FRANC	T	Biologie animale P. C. B.
SCHNELL	T	Botanique tropicale.
STLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER	T	Chimie biologique.
BAUDOIN	T	Biologie animale P. C. B.
BEAUMONT		Biologie animale S. P. C. N.
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOUREAU	T	Botanique.
CURIE D.		Physique M. G. P.
DURAND DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie S. P. C. N.
MAGNAN		Physique électricité.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo. et à la phy. nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végétale S. P. C. N.
Mme CHOQUET-BRUHAT		Mécanique analytique et méca. céleste.
Mlle VEIL	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Méca. phys. et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
BROCHARD	T	Physique P. C. B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Math. I (Orsay).
MAZET	T	Méca. géné. (Orsay).
CAIRE		Géogra. physique et géo. dynami.
COMOLET		Méca. des fluides.
CORABŒUF	T	Physio. animale (Orsay).
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale P. C. B.
JULLIEN J.		Chimie S. P. C. N. (Orsay).
MALGRANGE	T	Technique mathé. de la phys. (Orsay).
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE	T	Physique E. N. S. (Orsay).
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Math. E. N. S. féminines.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Méca. céleste.
ABELES		Physique S. P. C. N.
AMAT	T	Physique P. C. B.
AUBOIN	T	Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine Villefranche/Mer.
BRUHAT	T	Math. M. P. C.
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL	T	Physique M. G. P. (Orsay).
DEHEUVELS	T	Math. propé.
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
FURON	T	Géologie S. P. C. N.
Mme GANS	T	Génétique.
GENEVES		Biologie végétale P. C. B.
GUILBERT		Physique C. U. S. Orléans.
HUPE	T	Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biolo. géné.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE	T	Chimie P. C. B.
MEYER		Physique propé.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Méca. théorique des fluides.
ROUBINE		Electronique.
SILBER	T	Chimie P. C. B.
SILBER	T	Chimie P. C. B.
UEBERSFELD	T	Electronique.
YVON	T	Théories physiques.
HERVÉ	T	Mathématiques.
NERON	T	Math. M. P. C. (Orsay).
Mme PECKER WIMEL	T	Astrophysique.
BALKANSKY		Physique M. P. C.
LE CORRE	T	Electricité.
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
LEHMANN	T	Phys. exp. des hautes énergies.
NATAF	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
ECHALIER		Biologie animale P. C. B.
BARRAUD		Physiolo. cellulaire.
LIORET		Physiologie végé. (Orsay).
DARS		Géologie structurale et géolo. appliquée.
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
BLAQUIÈRE		Electronique (Orsay).
ARNOUS	T	Physique théorique.
TATIBOUET		Chimie (C. S. U. Orléans).
MALLIAVIN	T	Math. propé. (Orsay).
GAUDEMAR		Chimie propé.
PEREZ Y JORBA		Physique Exp. des Hautes énergies (Orsay).
DAVID	T	Chimie (agrégation Orsay).
BROUSSE	T	Mécanique théorique.
ROSCH	T	Astronomie.
GUY	T	Physique expérimentale.
LAZARD		Math. M. P. C.
MOREL Pierre		Physique M. P. C.
ARSAC		Programmation.
LEFEBVRE		Chimie M. P. C.
CHAPEVILLE		Biochimie.
BENOIT		Physique C. P. E. M.
RIO		Chimie C. P. E. M.
JAUZEIN		Géologie E. N. S.
PREVOST Geor.		BV C. P. E. M.
FAVARD P.		BA C. P. E. M.
VILKAS		Chimie C. P. E. M.
Mlle FICINI		Chimie C. P. E. M.
LEQUEUX		Astronomie.
COHEN TANNOUDJI		Physique M. P. C.
TAVERNIER		Physique C. P. E. M.
Mme ROIZEN		» »
DURAND M.		BA S. P. C. N.
PASCAUD		Physiologie.
Mme PETIT		BA C. P. E. M.
BROUSSE		Géologie (Orsay).
CAGNIAC		Physique agrégation (Orsay).
LEBERRE		Zoologie (Orsay).
SCHEFFER		Microbiologie (Orsay).
DE GENNES		Physique des solides (Orsay).
RIOU		Physique nuclé. exp. (Orsay).
CLAUSER		Chimie biol. (Orsay).
CHEVALIER		Physio. animale (Orsay).
JANCOVICI		Physique atomique (Orsay).
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire (Orsay).
FETIZON		Chimie propé. Orsay).
CERF		Mathématiques (Orsay).

Le Secrétaire Général..... R. POULLAIN.

Imprimé en France. — Imprimerie JOUVE, 12, rue de Tournon, PARIS (6e)

Dépôt légal : 3e trimestre 1966